



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA



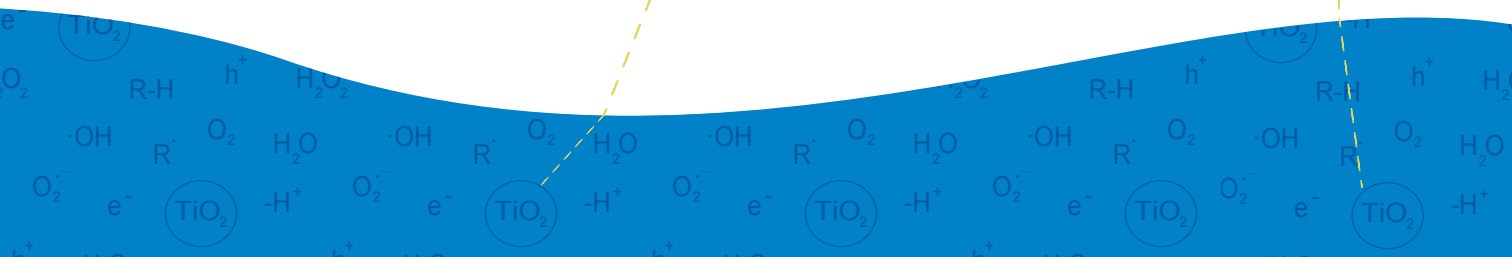
Departamento de Química

Tesis Doctoral

ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS PRESENTES EN AGUAS

Cristina Fernández Rodríguez

Las Palmas de Gran Canaria
Noviembre de 2015



**D. José Alberto Herrera Melián SECRETARIO DEL
DEPARTAMENTO DE Química DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA,**

CERTIFICA

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha del 12 de noviembre de 2015 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada “Actividad de Fotocatalizadores basados en TiO_2 y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas”, presentada por Dña. Cristina Fernández Rodríguez y dirigida por los Doctores D. Francisco Javier Araña Mesa y D. Óscar Manuel González Díaz.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Art. 6 del Reglamento para la elaboración, defensa, tribunal y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a 12 de noviembre de dos mil quince.



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

Departamento: Química

Programa de doctorado: Medio ambiente, recursos naturales y
contaminación: aspectos químicos

TÍTULO DE LA TESIS

“ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO_2 Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS PRESENTES EN AGUAS”

Tesis doctoral presentada por D^a Cristina Fernández Rodríguez

Dirigida por el Dr. D. Francisco Javier Araña Mesa

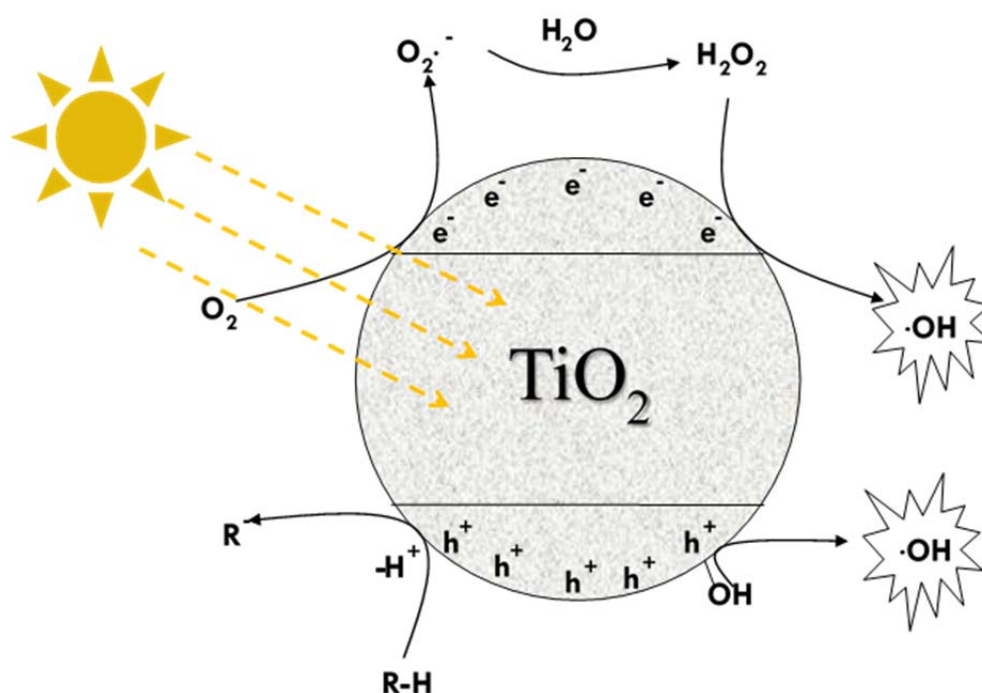
Co-dirigida por el Dr. D. Oscar Manuel González Díaz

El/la Directora/a,

El/la Codirector/a,

El/la Doctorando/a

En Las Palmas de G.C. a 5 de Noviembre de 2015



**ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO_2 Y
SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y
PESTICIDAS PRESENTES EN AGUAS**

2015

TESIS DOCTORAL

CRISTINA FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

*a mi familia
y con especial cariño, a Telma y Mateo*

Agradecimientos

Debo reconocer en primer lugar la ayuda y la entrega del profesor Dr. Javier Araña, no sólo por respetar mis tiempos y comprender mi situación en todo momento sino también por transmitirme su pasión por la investigación científica. Así mismo, agradezco al profesor Dr. Oscar González Díaz también su apoyo y especialmente su generosidad al trasladarme todos sus conocimientos en las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo y ayudarme a resolver los problemas con los equipos, en tantas ocasiones.

Agradezco también al profesor Dr. José Miguel Doña la oportunidad de poder dedicarme a la investigación científica durante estos últimos años.

Al profesor Dr. José Antonio Navio del Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla y a José Manuel Pérez Galván del Servicio de Microscopía Electrónica de la ULPGC por su buena disposición a la hora de realizar algunas medidas de esta tesis.

Al Dr. Vladis Likodimos y al Dr. Polycarpus Falaras del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, NCSR Demokritos de Atenas por su interpretación de los estudios EPR de alguno de los materiales utilizados en esta tesis doctoral. A este grupo y al grupo del profesor Dr. Dionysios D. Dionysiou de Universidad de Cincinnati por facilitarme sus materiales dopados.

Agradezco también a Omayra Dominguez Santana su ayuda, inestimable e incondicionada, a la hora de realizar mis experimentos y su cariño y amistad durante todos estos años. También quiero agradecer a todos los miembros del grupo FEAM y especialmente a Maria José Hernández, Alejandro Ortega, Ariadna Martín, Ezequiel Henríquez, Rocio Espino, Dunia Santiago y Davinia Garzón por el apoyo y afecto que me han demostrado.

A mi padre y mis hermanas por haber confiado siempre en mí y especialmente, a mi madre, que me ha enseñado a afrontar los retos en la vida con valor y determinación. A mi abuela Argentina, por su generosidad y en su recuerdo. A la abuela de mis hijos, Margarita, por cuidarlos y mimarlos, haciéndoles más fácil la ausencia de su madre en este último tramo de la tesis y a mis amigos, especialmente a los residentes en Gran Canaria, por hacerme sentir tan bien en esta tierra.

A Jackie por estar a mi lado, en todo momento. Por su cariño, ayuda y apoyo incondicional, y por no permitir que tirase la toalla.

Y, por último a mis hijos, Telma y Mateo, que han sido mi mayor motivación para no rendirme nunca... por ellos y para ellos!

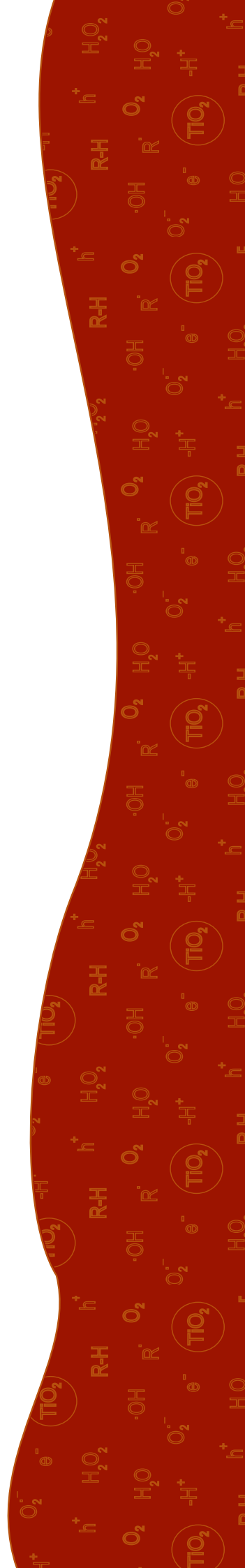
Índice

1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 La contaminación del agua	3
1.2 Aguas residuales industriales	5
1.3 Tecnologías de tratamientos de aguas residuales industriales.....	10
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación	11
1.5 Fotocatálisis Heterogénea	17
1.6 Propiedades fisicoquímicas del TiO_2	19
1.6.1 Procesos primarios bajo radiación UV en la partícula de TiO_2	20
1.6.2 Cinética de procesos primarios en la partícula de TiO_2	22
1.6.3 Identificación y papel de especies activas generadas en la fotocatálisis con TiO_2	23
1.7 Mecanismos de reacción de TiO_2 en el ultravioleta.....	27
1.8 Mecanismo de degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas.....	28
1.8.1 Moléculas aromáticas.	28
1.8.2 Reacciones de ruptura del anillo aromático.....	30
1.8.3 Ácidos carboxílicos	31
1.8.4 Fragmentación y oxidación de alcoholes	31
1.8.5 Oxidación de sustituyentes alquílicos	32
1.8.6 Reacción de hidrólisis aparente.....	32
1.8.7 Compuestos que contienen azufre.....	33
1.8.8 Reacciones de reducción	33
1.9 Modelos cinéticos en fotocatalisis con TiO_2	34
1.10 Métodos de síntesis de TiO_2	37
1.11 Diseño y desarrollo de catalizadores de TiO_2	40
1.11.1 Modificación estructural y morfológica.....	41
1.11.2 Modificación superficial	43
1.11.3 Modificaciones para limitar la recombinación de e^-/h^+	46
1.11.4 Modificaciones para aumentar la actividad con luz visible	47
1.12. Referencias	48
2 MATERIAL Y MÉTODOS.	63
2.1 Reactivos.....	63
2.2 Materiales para la síntesis	64
2.3 Técnicas de caracterización	66
2.3.1 Medidas de superficie específica (BET).	66
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	67
2.3.3 Espectroscopía UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS).....	68
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	70

2.3.5	Microscopía electrónica de Barrido con sonda (EDAX)	71
2.3.6	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	72
2.3.7	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	74
2.3.8	Resonancia paramagnética electrónica (EPR).....	75
2.4	Estudios de fotoactividad.....	75
2.4.1	Estudios de adsorción.....	75
2.4.2	Protocolo de degradación en reactores de laboratorio.....	75
2.4.3	Planta Piloto Solar.....	77
2.4.4	Protocolo de trabajo en planta piloto	80
2.4.5	Determinación del tamaño de agregados	81
2.5	Técnicas analíticas	81
2.5.1	Cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS).	81
2.5.2	Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).....	82
2.5.3	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV).....	84
2.5.4	Cromatografía iónica (IC)	86
2.5.5	Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)	88
2.5.6	Espectrofotómetro UV-Visible	89
2.5.7	Determinación del peróxido de hidrógeno	90
2.5.8	Preparación de muestras para análisis.....	91
2.6	Ensayos de toxicidad.....	94
2.7	Referencias	96
3	OBJETIVOS	99
4	EFFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL TiO₂ EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS.....	105
4.1	Introducción.....	105
4.2	Objetivos.....	106
4.3	Efecto del tamaño de partícula primaria.....	106
4.3.1	Preparación de los fotocatalizadores.....	111
4.3.2	Caracterización morfológica y estructural	112
4.3.3	Actividad fotocatalítica	122
4.4	El papel del Pt depositado sobre el ECT-1023t	129
4.5	Efecto del porcentaje de anatasa y rutilo	137
4.5.1	Preparación de catalizadores	139
4.5.2	Caracterización morfológica y estructural	140
4.5.3	Actividad fotocatalítica	142
4.6	Comparación de resultados y conclusiones	144
4.7	Referencias	148
5	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL TiO₂ CON ANIONES NO METÁLICOS.....	155
5.1	Introducción	155
5.2	Objetivos	162
5.3	Preparación de TiO ₂ dopados con aniones.....	162

5.4	Caracterización estructural.....	164
5.5	Actividad fotocatalítica.....	173
5.6	Comparación de la fotoactividad bajo radiación solar con catalizadores modificados estructuralmente.....	180
5.7	Estudios en planta piloto solar.....	184
5.7.1	Estudios de reutilización de los fotocatalizadores.....	187
5.7.2	Estudio de sedimentabilidad.....	189
5.8	Conclusiones.....	192
5.9	Referencias.....	194
6	OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS.	201
6.1	Introducción.....	201
6.2	Objetivos.....	211
6.3	Estudios de adsorción.....	213
6.3.1	Isotermas de adsorción.....	214
6.3.2	Influencia del pH en la adsorción.....	216
6.3.3	Estudios FTIR de interacción con la superficie de TiO ₂	218
6.4	Estudios de degradación y mineralización.....	226
6.4.1	Influencia de la concentración inicial.	226
6.4.2	Influencia del pH.....	229
6.4.3	Influencia de la adición de diferentes oxidantes.	232
6.4.4	Efecto de compuestos sumidero de radicales OH [•] y de h ⁺	247
6.4.5	Efecto de la matriz acuosa.	252
6.5	Evaluación de la toxicidad del proceso fotocatalítico.	262
6.6	Identificación de intermedios de degradación.....	265
6.7	Comparativa de la fotoactividad de p25 y EST-1023t.....	274
6.8	Comparación de resultados y conclusiones.....	278
6.9	Referencias.....	282
7	CONCLUSIONES.....	295
	ANEXO I: PUBLICACIONES.....	299

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN



1 INTRODUCCIÓN

1.1 La contaminación del agua

La Unión Europea, en la Directiva marco de actuación en el ámbito de la política del agua, establece que el agua no es un bien comercial, sino un patrimonio que hay que conservar, defender y tratar como tal. La carta del agua publicada en 1968 por el Consejo de Europa definía la contaminación del agua o contaminación hídrica como *“una modificación, generalmente, provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural”*. En 1961, la C.E.E. de las Naciones Unidas definió un agua contaminada como la alteración de su composición o estado, directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que quede menos apta para uno o todos los usos a que va destinada, para los que sería apta en su calidad natural» (C.E.E. de las Naciones Unidas, 1961). Por último, la Ley de Aguas, en España, define contaminación del agua como la acción y el efecto de introducir materias, o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica. Es decir, verter a los cuerpos de agua materias que pueden producir una alteración física, química o biológica del agua. Los contaminantes del agua se pueden clasificar de diferentes maneras. Una posibilidad bastante usada es agruparlos en los siguientes nueve grupos:

- Microorganismos patógenos: son los diferentes tipos de microorganismos (bacterias, virus, protozoos y otros organismos microscópicos) que pueden producir enfermedades si se ingiere o se entra en contacto con la piel.
- Desechos orgánicos: son el conjunto de residuos orgánicos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Se descomponen por bacterias aeróbicas, consumiendo el oxígeno del agua provocando la muerte de otros organismos.
- Sustancias químicas inorgánicas: en este grupo están incluidos ácidos, sales y metales tóxicos como el mercurio y el plomo. La salinidad, en general,

disminuye la concentración de oxígeno disuelto, favorece la formación de espumas y aumenta la presión osmótica. Por otra parte, la presencia de sales inorgánicas en grandes cantidades puede inutilizar procesos industriales y producir incrustaciones.

- Nutrientes vegetales inorgánicos: Nitratos y fosfatos responsables de la eutrofización de las aguas (crecimiento de algas y otras especies vegetales). Cuando estas algas y otros vegetales mueren, al ser descompuestos por los microorganismos, se agota el oxígeno y se hace imposible la vida de otros seres vivos. El resultado es un agua maloliente e inutilizable.
- Sustancias químicas orgánicas: Muchas moléculas orgánicas como plaguicidas, disolventes, detergentes, fenoles, hidrocarburos aromáticos, policlorobifenilos (PCB's), productos farmacéuticos y de cuidado de higiene personal (PCP), etc. acaban en el agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo, al ser compuestos que tienen estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos.
- Sedimentos y materiales suspendidos: Muchas partículas arrancadas del suelo y arrastradas a las aguas, junto con otros materiales que hay en suspensión en las aguas, son, en términos de masa total, la mayor fuente de contaminación del agua. La turbidez que provocan en el agua dificulta la vida de algunos organismos, y los sedimentos que se van acumulando destruyen sitios de alimentación o desove de los peces, rellenan lagos o pantanos y obstruyen canales, ríos y puertos.
- Sustancias radiactivas: Hay isótopos radiactivos solubles pueden estar presentes en el agua y, a veces, se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones considerablemente más altas en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua.
- Contaminación térmica: El agua caliente liberada por centrales de energía o procesos industriales eleva, en ocasiones, la temperatura de ríos o embalses con lo que disminuye su capacidad de contener oxígeno y afecta a la vida de los organismos

El vertido de contaminantes a los cuerpos de agua se hace, normalmente, por su presencia en aguas residuales, las cuales se pueden clasificar atendiendo al uso que han tenido en domésticas o industriales.

Aguas residuales domésticas: Aquellas procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.

Aguas residuales industriales: Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario terrestre a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas. Hasta el momento, la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunidad de Canarias es el Decreto 174/1994, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de Control de Vertidos para la Protección del Dominio Público Hidráulico (B.O.C. 104, de 24.8.1994).

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de la fotocatalisis heterogénea cuya aplicación más extendida es el tratamiento de aguas residuales industriales. Por esta razón, a continuación, describimos las características de cumplimiento de la normativa que regula la calidad de los vertidos de este tipo de aguas en la Comunidad Autónoma de Canarias.

1.2 Aguas residuales industriales

El uso sostenible del agua como recurso natural exige que la industria aplique un esfuerzo tecnológico continuo y de formación de los recursos humanos para garantizar, por una parte, el uso racional del agua como materia prima y, por otra, la reducción progresiva del deterioro de los ecosistemas acuáticos o terrestres por vertido de aguas contaminadas con sustancias peligrosas. En este sentido, la reducción del consumo de agua y la adecuada depuración de las aguas residuales generadas en los procesos productivos, bien para su reutilización o para el vertido definitivo, constituyen

elementos básicos en la empresa para una adecuada gestión del agua. Existen diferentes normativas que establecen cual debe ser la calidad de un vertido industrial para poder proceder a su vertido.

En el caso de la comunidad autónoma de Canarias, en el Decreto 174/1994, de 29 de julio, se establecen las sustancias prohibidas en los vertidos por su carácter tóxico y peligroso las cuales se relacionan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Sustancias prohibidas por su carácter tóxico y peligroso.

SUSTANCIAS PROHIBIDAS EN LOS VERTIDOS	
DDT, Aldrín, Dieldrín, Endrín	
Óxido mercúrico	
Cloruro mercurioso (calomel). Restantes compuestos inorgánicos del mercurio	
Compuestos de alquimercurio	
Compuestos de alcoialquil y de arilmercurio	
Clorano	
Hexaclorociclohexano (HCH) que contenga menos del 99% del Isómero gamma	
Heptacloro	
Hexacloro benzeno	
1,2-dibromoetano	
1,2-dicloroetano	
Óxido de etileno	

A continuación, en el Tabla 1.2 también se detalla la relación de sustancias contaminantes cuya toxicidad, persistencia o bioacumulación son manifiestas y cuyos vertidos podrán ser autorizados siempre y cuando se acredite:

- a) Que no existe posibilidad de que se introduzcan en los acuíferos.
- b) Que su concentración en el efluente no podrá ser superior a la menor de las fijadas por la Comunidad Europea, el Estado Español, o la Comunidad Autónoma Canaria.
- c) Se habrá de constatar la inexistencia de peligro de que por acumulación de vertidos en cualquier punto, la concentración de dichas sustancias supere las cotas exigidas en el apartado b.

- d) Las condiciones anteriores podrán ser comprobadas en cualquier momento por la Administración, con cargo al autor del vertido.

Tabla 1.2. Relación de sustancias contaminantes cuya toxicidad, persistencia o bioacumulación son manifiestas.

CONTAMINANTES CUYA TOXICIDAD, PERSISTENCIA O BIOACUMULACIÓN SON MANIFIESTAS
Compuestos organohalogenados y sustancias que pueden dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático. Compuestos organofosforados Compuestos organoestánicos Sustancias en las que está demostrado su poder cancerígeno en el medio acuático o por medio de él Mercurio y compuestos de mercurio Cadmio y compuestos de cadmio Aceites minerales persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero persistentes Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse causando perjuicio a cualquier utilización de las aguas Dióxido de titanio y sus compuestos Cianuros

Y por último en el Tabla 1.3 se detalla la relación de sustancias contaminantes cuya toxicidad, persistencia o bioacumulación exige un control constante de las mismas.

Tabla 1.3. Relación de sustancias contaminantes cuya toxicidad, persistencia o bioacumulación exige un control constante de las misma.

RELACIÓN DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES CUYA TOXICIDAD, PERSISTENCIA O BIOACUMULACIÓN EXIGE UN CONTROL CONSTANTE DE LAS MISMA
Sustancias que forman parte de las categorías y grupos de sustancias enumeradas en la Tabla 1.2 para las que no se hayan fijado límites. Sustancias o tipo de sustancias especificadas a continuación y que, aun teniendo efectos perjudiciales, pueden quedar limitadas en zonas concretas según las

características de las aguas receptoras y su localización.

a) Los metales y metaloides siguientes y sus compuestos:

Zinc, Estaño, Cobre, Bario, Níquel, Berilio, Cromo, Boro, Plomo, Uranio, Selenio, Vanadio, Arsénico, Cobalto, Antimonio, Talio, Molibdeno, Teluro Titanio Plata

b) Biocidas y sus derivados, no incluidos en la Relación I. D174/1994 16

c) Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o el olor de productos de consumo humano derivados del medio acuático, así como los compuestos susceptibles de originarlos en las aguas.

d) Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que puedan originarlos en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transformen rápidamente en sustancias inofensivas.

e) Compuestos inorgánicos del fósforo y fósforo elemental.

f) Aceites minerales no persistentes o hidrocarburos de origen petrolífero no persistentes.

g) Fluoruros.

h) Sustancias que influyen desfavorablemente en el balance de oxígeno, especialmente el amoníaco y los nitritos.

A continuación en la Tabla 1.4 se establecen la lista de parámetros que deben cuantificarse en las instalaciones de tratamiento de vertidos y valores límites admisibles para los vertidos.

Tabla 1.4. Lista de parámetros a determinar en estaciones depuradoras y valor límite admisible.

Parámetro	Nota	Valor
DBO₅		< 30 mg·L ⁻¹
Materias sedimentables		< 0.5 mg·L ⁻¹
Sólidos en suspensión SS		< 30 mg·L ⁻¹
DQO		< 160 mg·L ⁻¹
Contaminación bacteriológica		Menor de 1000 UFC/100 mL
E. coli		
pH		Entre 5.5 y 9.5
Aluminio (A)	(A)	1 mg·L ⁻¹
Arsénico	(A)	0.5 mg·L ⁻¹

Bario	(A)	20 mg·L ⁻¹
Boro	(A)	2 mg·L ⁻¹
Cadmio	(A)	0.1 mg·L ⁻¹
Cromo III	(A)	2 mg·L ⁻¹
Cromo VI	(A)	0,2 mg·L ⁻¹
Hierro	(A)	2 mg·L ⁻¹
Manganeso	(A)	2 mg·L ⁻¹
Níquel	(A)	2 mg·L ⁻¹
Mercurio	(A)	0.05 mg·L ⁻¹
Plomo	(A)	0.2 mg·L ⁻¹
Selenio	(A)	0.03 mg·L ⁻¹
Estaño	(A)	10 mg·L ⁻¹
Cobre	(A)	0.2 mg·L ⁻¹
Cinc	(A)	3 mg·L ⁻¹
Tóxicos metálicos	(G)	3 mg·L ⁻¹
Cianuros	--	0.5 mg·L ⁻¹
Cloruros	--	2000 mg·L ⁻¹
Sulfuros	--	1 mg·L ⁻¹
Sulfitos	--	1 mg·L ⁻¹
Sulfatos	--	2000 mg·L ⁻¹
Fluoruros	--	6 mg·L ⁻¹
Fósforo	(B)	10 mg·L ⁻¹
Ídem	(B)	0.5 mg·L ⁻¹
Amoniaco	(C)	15 mg·L ⁻¹
Nitrógeno nítrico	(C)	10 mg·L ⁻¹
Aceites y grasas	--	20 mg·L ⁻¹
Fenoles	(D)	0.5 mg·L ⁻¹
Aldehídos	--	1 mg·L ⁻¹
Detergentes	(E)	2 mg·L ⁻¹
Pesticidas	(F)	0.05 mg·L ⁻¹

A) El límite se refiere al elemento disuelto, como ion o en forma compleja.

B) Si el vertido se produce a lagos o embalses, el límite se reduce a 0.5, en previsión de brotes eutróficos.

C) En lagos o embalses el Nitrógeno total no debe superar 10 mg·L⁻¹, expresado en Nitrógeno.

D) Expresado en COH.

E) Expresado en lauril-sulfato.

F) Si se tratase exclusivamente de pesticidas fosforados puede admitirse un máximo de 0.1 mg·L⁻¹.

G) La suma de las fracciones concentración real/límite exigido relativa a los elementos tóxicos (arsénico, cadmio, cromo VI, níquel, mercurio, plomo, selenio, cobre y cinc) no superará el valor 3.

Las tecnologías que se utilizan para alcanzar los valores límites permitidos para el vertido de efluentes con sustancias de la lista dependerán del tipo de sustancias que contengan así como la concentración presente en el agua residual. A continuación, en el siguiente apartado se resume los tipos de tecnologías que existen para el tratamiento de aguas residuales industriales y más concretamente las utilizadas para la eliminación de contaminantes orgánicos.

1.3 Tecnologías de tratamientos de aguas residuales industriales

Las tecnologías de tratamiento de aguas se engloban en convencionales o emergentes. Así mismo, los tratamientos convencionales se pueden clasificar en tratamientos para eliminar la materia en suspensión, en tratamientos para eliminar la materia disuelta y en tratamientos biológicos. Dentro de los métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales encontramos métodos destructivos y no destructivos como se detallan en la siguiente tabla *Rodríguez Fernández-Alba et al. (2006)*:

Tabla 1.5. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.

Métodos no destructivos
Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes) Desorción (Stripping) Extracción en fase líquida con disolventes Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)
Métodos destructivos
Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio) Oxidación química Incineración Oxidación húmeda catalítica y no catalítica Oxidación húmeda supercrítica Procesos avanzados de oxidación

La eliminación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos requiere, a veces, la utilización de una técnica no destructiva para producir la concentración del efluente antes de abordar su destrucción química. Para llevar a cabo la eliminación de la materia orgánica disuelta se procede a su oxidación utilizando diferentes tecnologías

dependiendo de la concentración de la misma en el efluente a tratar. El objetivo de la oxidación de la misma no tiene por qué conducir a una mineralización total de ésta dando lugar a CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos. Se puede finalizar la etapa de oxidación cuando se produzcan intermedios que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

Dentro de los procesos de oxidación encontramos los procesos de oxidación directa y los procesos de oxidación avanzada. Los procesos de oxidación directa como la incineración, la oxidación húmeda catalítica y no catalítica o la oxidación húmeda supercrítica se utilizan cuando la demanda química de oxígeno (DQO) es alta. La mínima cantidad de DQO presente en el efluente debe ser de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para poder ser utilizada la oxidación química no catalítica. El resto de tecnologías de oxidación requieren una DQO todavía superior. Para el tratamiento de aguas residuales orgánicas que contengan una DQO menor se pueden utilizar los procesos avanzados de oxidación.

1.4 Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (*Advanced Oxidation Processes*, AOP's) son un conjunto de técnicas muy heterogéneas basadas en la producción y uso de especies altamente oxidantes, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que interaccionan con cualquier tipo de compuesto orgánico o inorgánico incluyendo bacterias y virus no selectivamente. Los AOP's se distinguen entre sí, según la forma en que generan los radicales $\bullet\text{OH}$. Se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
•Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) •Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) •Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados •Oxidación electroquímica •Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$) •Radiólisis γ y tratamiento con haces de	•Oxidación en agua sub/y supercrítica •Procesos fotoquímicos •Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) •UV/peróxido de hidrógeno •UV/O_3 •Foto-Fenton y relacionadas •Fotocatálisis heterogénea

electrones •Plasma no térmico •Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	
---	--

Las ventajas de los AOP's frente a otras tecnologías son:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire, en los procesos con membrana o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente (métodos destructivos).
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los AOP's más estudiados o utilizados a nivel industrial presentan también distintas ventajas y limitaciones. A continuación se describen las principales ventajas y desventajas de los más utilizados:

Ozonización en medio alcalino

Ventajas:

Tecnología de reactores gas-líquido bien conocida

Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones

Fácilmente automatizable

Desventajas:

Baja solubilidad del ozono en agua

Posible formación de bromatos

Coste de generación de ozono

Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales

Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^\cdot$)

Ventajas:

Eficacia y velocidad de degradación elevadas

Puede utilizarse para degradar la práctica totalidad de los compuestos

Tecnología conocida y fácil de automatizar

Desventajas:

A las del ozono alcalino se añade el coste del peróxido de hidrógeno

Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$

Ventajas:

La velocidad de oxidación puede ser muy alta

Reduce el coste de los reactivos

Desventajas:

El coste de la generación de radiación UV es elevado

La eficacia de la radiación es baja

La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba en el UV

Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

Ventajas:

Método probado y con amplio desarrollo industrial

Eficaz como pretratamiento

Desventajas:

Utiliza un catalizador homogéneo

Se generan lodos de hidróxido de hierro

El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho

Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro

Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Ventajas:

Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico

La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor

Desventajas:

Baja eficacia de la radiación

Necesidad de controlar estrechamente el pH

Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

Ventajas:

No requiere radiación y reduce el coste de reactivos

Puede combinarse con otros procesos de oxidación

Desventajas:

Proceso intensivo en energía

Métodos electroquímicos (Oxidación anódica, Electro-Fenton)

Ventajas:

Mejoran la eficacia de los procesos

Evitan o reducen la necesidad de reactivos

Desventajas:

Duración de los electrodos

Coste elevado debido a la energía

Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{Cat.}$)

Ventajas:

Facilidad de separación de los productos

Diseño de reactores bien conocido

Mejora de la economía del ozono respecto de los sistemas homogéneos

Nuevos materiales catalíticos en desarrollo

Desventajas:

Baja solubilidad del ozono, que debe transferirse desde el gas

Limitaciones a la transferencia de materia en un sistema multifásico.

Procesos fotocatalíticos (TiO_2/UV , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Ventajas:

Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia

Reutilización del fotocatalizador

Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación

Desventajas:

Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos

Bajo rendimiento de la radiación

Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores eficientes.

Limitaciones a la transferencia de materia

La eficiencia de todas estas técnicas está basada principalmente en el poder oxidante del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Esta especie es capaz de reaccionar de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. En la Tabla 1.7 se detallan los potenciales de oxidación de distintas especies y en ella se puede apreciar que, después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más potente. Así mismo, en la Tabla 1.8 se puede observar la diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono.

Tabla 1.7. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes referidos al ENH

Especie	$E^\circ(\text{V}, 25^\circ\text{C})^1$
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical hidroperoxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49

Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

¹Potenciales referidos al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH)

Tabla 1.8. Constantes de velocidad ($M \cdot s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

	$\cdot OH$	O_3
Alquenos clorados	10^9-10^{11}	$10^{-1}-10^3$
Fenoles	10^9-10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8-10^{10}	$1-10^2$
Cetonas	10^9-10^{10}	1
Alcoholes	10^8-10^9	$10^{-2}-1$
Alcanos	10^6-10^9	10^{-2}

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos que valoran la eficacia de diferentes AOP's, en términos de velocidad de degradación de los compuestos orgánicos. *Romero et al. (2015)* evaluaron la eficacia de la combinación de H_2O_2 y luz UV, de foto-Fenton y de Fotocatálisis con TiO_2 en la degradación del fármaco antihipertensivo metoprolol ($Co=50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$). La degradación de este contaminante en función de la energía UV recibida con H_2O_2/UV fue de $8 \text{ mg} \cdot KJ^{-1}$ mientras que con foto-Fenton y con TiO_2/UV fue de 3.5 y $3.8 \text{ mg} \cdot KJ^{-1}$, respectivamente. Contrariamente, la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 resultó ser mucho más eficiente en términos de eliminación del carbono orgánico total que las otras dos tecnologías. Sin embargo, la mayoría de los estudios comparativos entre Foto-Fenton y Fotocatálisis utilizando la misma fuente de radiación muestran que la velocidad de eliminación de los compuestos orgánicos mediante Foto-Fenton es superior a la Fotocatálisis heterogénea. En la Tabla 1.9 se muestran el tiempo en minutos necesario para eliminar diferentes pesticidas mediante TiO_2/UV Fenton o Foto-Fenton o mediante la utilización de Ozono. La eliminación mediante Foto-Fenton normalmente presenta velocidades de degradación y de mineralización de pesticidas superiores a la fotocatálisis heterogénea, *Chiron et al. (2000)*.

Tabla 1.9. Tiempo (min) requerido para eliminar 90% de la concentración inicial (a niveles de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de atrazina, 2,4-D, fenitrothion o metil-paration mediante TiO_2/UV , Fenton (FR) o Foto-Fenton (FR/UV) y ozonización.

Compuesto	TiO_2/UV	FR o FR/UV	Ozonización
Atrazina	9.1 (<i>Pelizzetti et al., 1990</i>)	<0.5 (<i>Arnold et al., 1995</i>)	9.2 (<i>Adams and Randke, 1992</i>)
2,4-D	15 (<i>Trillas et al., 1995</i>)	2.8 (<i>Hoign and Bader, 1976</i>)	16 (<i>Prado et al., 1994</i>)
Metilparation o Fenitrothion	28.6 (<i>Kerzhentsev et al., 1996</i>)	4.2 (<i>Pignatello and Sun, 1995</i>)	20 (<i>Tanaka et al., 1992</i>)

A pesar de que las velocidades de degradación de contaminantes mediante Fotocatálisis Heterogénea suelen ser menores que utilizando otros procesos de oxidación avanzada, las ventajas como el uso limitado de reactivos debido a la posibilidad de reutilizar el fotocatalizador durante varios ciclos de tratamiento, así como a la utilización de un amplio rango de pH en el agua a tratar y la limitación de la energía que consume al presentar actividad los fotocatalizadores bajo radiación solar la convierten en una tecnología altamente sostenible para la eliminación de contaminantes orgánicos siempre y cuando estén presentes en concentraciones por debajo de 100 mg L^{-1} .

1.5 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis es un proceso en el que se excita un semiconductor con fotones de energía igual o superior al de la energía de su banda prohibida. Esto da lugar a diferentes reacciones simultáneas de oxidación y de reducción de diferentes sistemas redox que han sido intensamente estudiadas en los últimos 37 años (Figura 1.1). El primer artículo que se publicó donde se observaba la posible utilización de la fotocatálisis heterogénea para la eliminación de contaminantes tóxicos en agua o en aire utilizando dióxido de titanio como semiconductor fue publicado por *Carey y Oliver (1976)*.

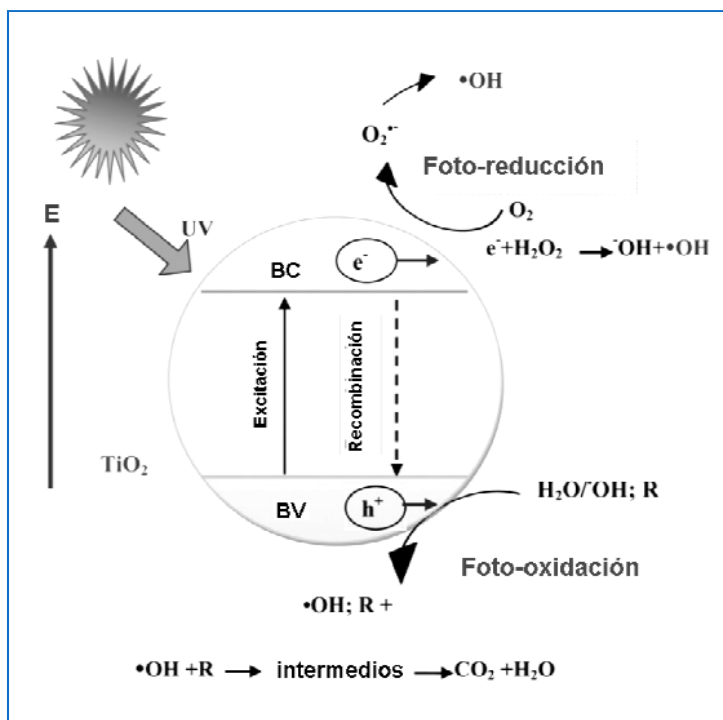


Figura 1.1. Representación del proceso de Fotocatalisis Heterogénea en una partícula de TiO_2

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc (Figura 1.2).

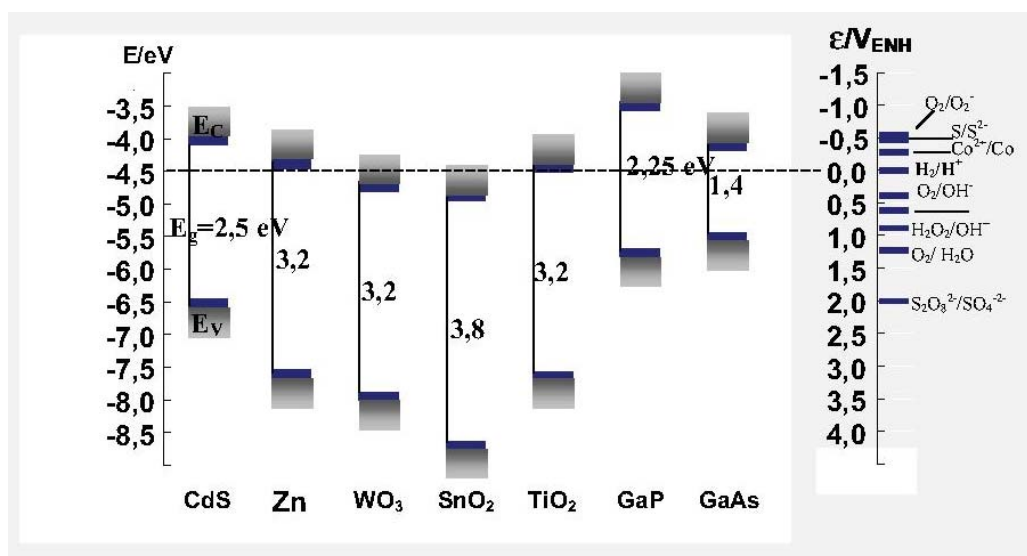


Figura 1.2. Posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores comparada con algunos potenciales redox.

La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una serie de ventajas:

- Barato.
- Químicamente estable
- Los huecos fotogenerados son altamente oxidantes. Además los electrones fotogenerados son lo suficientemente reductores para producir superóxido a partir del oxígeno molecular.

1.6 Propiedades fisicoquímicas del TiO_2

El TiO_2 existe en diferentes formas cristalinas: anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica), rutilo (tetragonal), y muchas otras formas cristalinas que se obtienen de la síntesis de este óxido a alta presión *Latroche et al. (1989)*. Las 3 formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita se diferencian por la distorsión del octaedro TiO_6 y por los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas. En la forma anatasa cada octaedro TiO_6 está en contacto con otros 8 octaedros vecinos (4 compartiendo aristas y 4 compartiendo vértices, Figura 1.3), mientras que en la forma rutilo, cada octaedro está en contacto con otros 10 vecinos (2 compartiendo pares de oxígenos en las aristas y 8 compartiendo átomos de oxígeno en los vértices, Figura 1.4). Las distancias interiónicas medias (Ti-Ti) son más grandes en la forma anatasa que en la forma rutilo mientras que pasa lo contrario con las distancias (Ti-O) *Sanjinés et al. (1994)*. Cada catión Ti^{4+} de la forma anatasa está coordinado octaédricamente a 6 átomos de O^{2-} (Figura 1.3). Tanto los sitios Ti^{4+} y los sitios intersticiales exhiben la simetría tetragonal D_{2d} , mientras que los ejes de simetría y planos para los dos tipos de sitios son paralelos entre ellos *Diebold (2003)*. Cada catión Ti^{4+} está coordinado con seis aniones de oxígeno, y estos a su vez, están coordinados con tres cationes Ti^{4+} dando lugar a una coordinación plana trigonal en la forma rutilo. Los parámetros de celda unidad en la anatasa medidos a temperatura ambiente son $a=b$ (0.3785 nm) y $c=0.9514$ y en el rutilo, por su parte, $a=b=0.4584$ nm, y $c=0.2953$ nm.

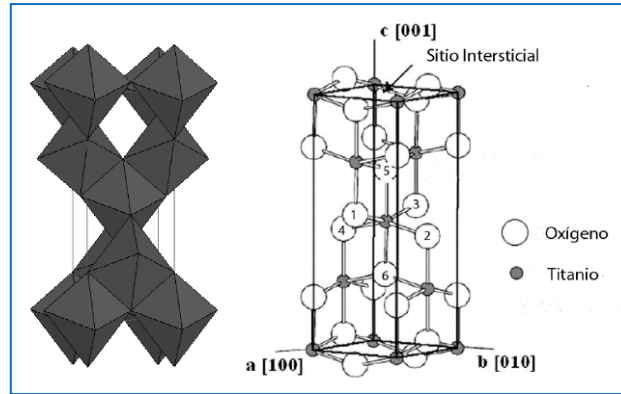


Figura 1.3. Estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 . Los números representan los iones de oxígeno en posiciones indicadas en las coordenadas cartesianas.

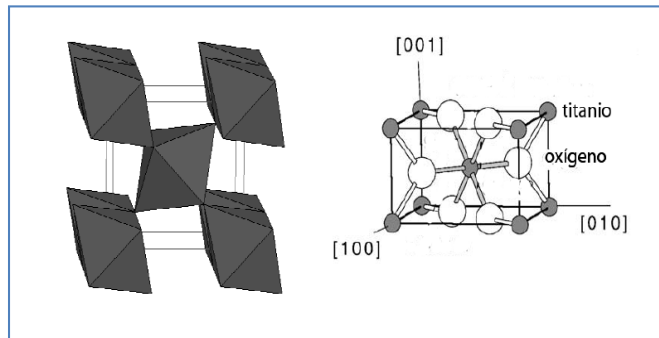
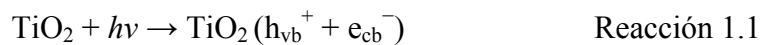


Figura 1.4. Configuración de la estructura cristalina del rutilo en el TiO_2

1.6.1 Procesos primarios bajo radiación UV en la partícula de TiO_2

Mediante la absorción de un fotón de energía suficiente ($\lambda < 388 \text{ nm}$) un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, generándose, consecuentemente, un hueco en la primera (Reacción 1.1):



En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en este rango deben emigrar a la superficie de la partícula. Cuando alcanzan la superficie son atrapados en estados superficiales en la partícula (Reacción 1.2 y Reacción 1.3):

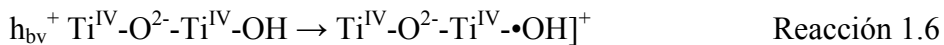


donde e^-_{tr} and h^+_{tr} son, respectivamente, los electrones y los huecos atrapados. En general, se ha asumido que los cationes Ti^{IV} de la superficie de la partícula de TiO_2 se reducen por los electrones fotoinducidos formando cationes Ti^{III} los cuales presentan estados energéticos superficiales intrínsecos localizados a 0.1 eV por debajo del límite de la banda de conducción dentro del band-gap del TiO_2 *Howe y Grätzel (1985); Howe y Grätzel (1987); Micic et al. (1993)*. Estos autores asumen que los electrones de la BC son atrapados en dos diferentes tipos de Ti^{IV} superficiales y profundos según las (Reacción 1.4 y Reacción 1.5)



La especie química que atrapa los electrones fotogenerados reversiblemente en la superficie de la partícula es un grupo titanol superficial. Mientras que los Ti^{IV} más profundos atrapan también estos electrones pero de una manera irreversible.

Por otro lado, actualmente existe todavía mucha controversia de cuál es la especie química que atrapa los huecos fotogenerados. Las primeras publicaciones a este respecto asumían que los huecos eran atrapados en la superficie del dióxido de titanio en grupos hidroxilo adsorbidos dando lugar a radicales hidroxilo débilmente adsorbidos (Reacción 1.6) *Gonzalez-Elipé et al. (1979); Jaeger y Bard (1979); Kubokawa y Anpo (1985); Kasinski et al. (1989); Lawless, Serpone et al (1991)*.



Posteriores investigaciones asumían que los huecos eran atrapados en aniones oxígeno sub-superficiales (Reacción 1.7) *Howe and Grätzel (1985)*:



Otros grupos asumían que el hueco atrapado era un radical oxígeno centrado en la superficie de una partícula de dióxido de titanio que presenta un estado energético más bajo que el límite de la banda de conducción de este semiconductor. (Reacción 1.8) Micic et al. (1993):



Por otro lado, *Bahnemann et al. (1984)* postularon otro modelo que encajaba mejor con sus observaciones experimentales. Estos autores proponían la existencia de dos tipos de sitios superficiales energéticamente distintos que atrapan los huecos fotogenerados. Distinguen entre trampas profundas y superficiales.



Ambos tipos de huecos se recombinan con los electrones fotogenerados dentro de los primeros 200 ns. Los huecos débilmente atrapados (h_{ts}^{+}) poseen un potencial electroquímico cercano al de los huecos libres. Según los autores, sólo los huecos excitados termalmente de trampas superficiales tiene la oportunidad de migrar a sitios energéticamente más favorables h_{pt}^{+} . Esta teoría asume que huecos intensamente atrapados (h_{pt}^{+}) son equivalentes a radicales hidroxilo enlazados en la superficie del material. Los huecos superficiales h_{ts}^{+} se forman probablemente por imperfecciones superficiales en la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO_2 .

1.6.2 Cinética de procesos primarios en la partícula de TiO_2

Varios autores determinaron mediante medidas espectroscópicas de absorbancia transitoria los tiempos característicos para los procesos individuales que suceden durante la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 *Hoffmann et al. (1995); Martin et al. (1994)*. Estos autores estimaron que mientras la generación de los portadores de carga es extremadamente rápida ($\sim fs$), la recombinación ocurre en escala de 10–100 ns. La captura de un electrón de la banda de conducción en trampas superficiales puede ser muy rápido (100 ps), y moderadamente rápido (~ 10 ns) para las trampas de electrones profundas y para la captura superficial de un hueco de la BV, que da lugar a un radical

hidroxilo enlazado. Finalmente la transferencia de carga interfacial puede ser rápida ($\sim$ ns) para la transferencia para la oxidación de un dador de electrones por los huecos libres (h^+ o h_{st}^+) o lenta ($\sim$ 100 ns) por la oxidación de los huecos en forma de radicales hidroxilo enlazados o muy lenta ($\sim$ ms) para la reducción de un aceptor de electrones (Tabla 1.10).

Tabla 1.10. Procesos primarios y tiempos característicos.

PROCESO PRIMARIO	CARACTERÍSTICA (TIEMPO)
Inicio	
$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$	Rápida fs
En la superficie	
$h^+ + Ti^{IV} - OH \rightarrow Ti^{IV}(\cdot OH)$	Rápida 10 ns
$e_{BC}^- + Ti^{IV} - OH \rightarrow Ti^{III} - OH$	Rápida 100 ps
En el interior del catalizador	
$e_{BC}^- + Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	10 ns
Recombinación superficial	
$e_{BC}^- + Ti^{IV}(\cdot OH) \rightarrow Ti^{IV} - OH$	Lenta 100 ns
$h_{BV}^+ + Ti^{III} - OH \rightarrow Ti^{IV} - OH$	Rápida 10 ns
Transferencia de carga en la interfase	
$Ti^{IV}(\cdot OH) + Red \rightarrow Ti^{IV} - OH + Red \cdot^+$	Lenta 100 ns
$h^+ + Ox^-$ (fuertemente adsorbido) $\rightarrow Ox \cdot$	Rápida ns
$Ti^{III} - OH + Ox \rightarrow Ti^{IV} - OH + Ox \cdot^-$	Muy lenta ms

1.6.3 Identificación y papel de especies activas generadas en la fotocatalisis con TiO_2

El O_2 adsorbido sobre la superficie del TiO_2 se reduce mediante un electrón fotogenerado (Reacción 1.11), para dar lugar a un radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) que es posteriormente reducido por un electrón o puede reaccionar con un radical hidropéroxilo ($HO_2^{\cdot}$, $O_2^{\cdot-}$ protonado, son un par ácido-base conjugado en el sentido de Brönsted-Lowry) para formar peróxido de hidrogeno (H_2O_2) (Reacción 1.12). Esta última reacción depende del pH del medio ya que la cantidad de $HO_2^{\cdot}$, cuyo pKa es 4.8,

cambia mucho a pH próximo a la neutralidad *Bielski et al. (1985)*. La reducción de H_2O_2 (Reacción 1.13) produce el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).



En el campo de la radioquímica está bien documentado que los radicales $\cdot\text{OH}$ se producen por la oxidación del agua con radiación ionizante. Sin embargo, la formación de radicales a partir del agua en el proceso de oxidación fotocatalítico no se ha confirmado. A pesar de que el potencial estándar de reducción del hueco de la banda de valencia es suficientemente positivo (entre +3.03 y 2.4 eV) para oxidar el H_2O a radical $\cdot\text{OH}$, estos valores de potencial estándar se han calculado por cambios en la energía libre en disoluciones acuosas homogéneas, no en sistemas heterogéneos. Basándonos sólo en el potencial de óxido-reducción, el agua también podría oxidarse a H_2O_2 o a O_2 , por lo que sólo esa diferencia en el potencial entre la BV y los $\cdot\text{OH}$ no debería utilizarse únicamente para explicar la posibilidad de formación de $\cdot\text{OH}$ a partir del agua. *Nakamura y Nakato (2004)* publicaron un trabajo que determinaba los intermedios primarios de la oxidación fotocatalítica del agua en una solución acuosa mediante absorción en el IR con Múltiple Reflexión Interna In Situ (MIRIR) combinada con la observación de la fotoluminiscencia de huecos atrapados. La reacción es iniciada por el ataque nucleofílico de una molécula de agua a un hueco fotogenerado en un oxígeno coordinado (2c) para dar lugar $[\text{TiO}\cdot\text{HO}-\text{Ti}]$. Estas investigaciones revelaron la presencia de TiOOH and TiOOTi como intermedios primarios de la fotoevolución de este oxígeno, lo que significa que el agua se oxida para formar peróxido de hidrógeno no radicales hidroxilo. Los procesos de reducción del oxígeno y oxidación del agua se resumen en la Figura 1.5.

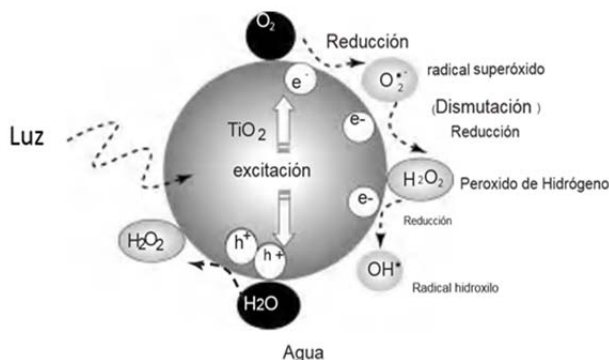


Figura 1.5. Reducción de oxígeno a radical hidroxilo y oxidación de agua a peróxido de hidrógeno

En estudios de espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS), *Muryn et al. (1991)*, mostraron que el valor del potencial de los orbitales O_{2p} de hidroxilos superficiales en la cara 100 de TiO_2 rutilo se sitúan 1.8 eV por debajo del potencial de la banda de valencia en la superficie del TiO_2 . Esto implicaría que los grupos hidroxilo superficiales no pueden ser oxidados por los huecos fotogenerados en la banda de valencia. Por otro lado, la estructura electrónica de agua enlazada en la superficie obtenida de datos publicados en la literatura a partir de estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) evidencia que especies de agua específicamente adsorbida en átomos de Ti de la superficie no puede ser oxidada bajo radiación UV *Salvador (2007)*. En este trabajo se demuestra que los huecos libres de la banda de valencia son atrapados por los oxígeno puentes (O^{2-})s y generan radicales ($\text{O}^{\bullet -}$)s en vez de ser atrapados por agua adsorbida para generar radicales $\text{OH}^{\bullet}$ adsorbidos como tradicionalmente se ha indicado. Como se discutirá, posteriormente, cuando los radicales $\text{OH}^{\bullet}$ se detectan en las reacciones fotocatalíticas se forma a partir de la reducción fotocatalítica del H_2O_2 (Reacción 1.13).

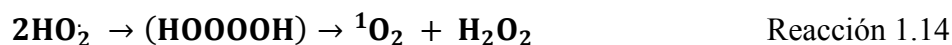
A pesar de que el radical $\text{OH}^{\bullet}$ ha sido siempre reconocido como la especie activa más importante en los procesos de oxidación fotocatalítica, trabajos recientes confirman que la contribución de esta especie no es la dominante *Henderson (2011)*.

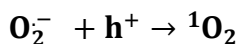
Estudios realizados mediante espectroscopía de spin electrónico (ESR) a baja temperatura no detectaron radicales hidroxilo en partículas hidratadas de TiO_2 cuando se producía la fusión de huecos atrapados congelados, sino que éstos oxidaban directamente a las moléculas adsorbidas. Por lo tanto el papel de los radicales $\text{OH}^{\bullet}$ no ha

sido probado por estudios de ESR. Sin embargo, mediante la observación del espectro de absorción óptica en fase gas se puede identificar el $\cdot\text{OH}$. Escaneando a la longitud de excitación (282–284 nm) y monitorizando la fluorescencia emitida a 310 nm, el espectro podría ser identificado como la línea de absorción del radical $\cdot\text{OH}$. Esta técnica altamente sensible y selectiva es conocida como fluorescencia inducida por láser (conocida en inglés por las siglas LIF). Usando esta técnica se ha podido observar la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ en un sistema fotocatalítico con TiO_2 *Murakami et al. (2007)*. El rendimiento cuántico de $\cdot\text{OH}$ calculado de la intensidad del LIF fue alrededor de 5×10^{-5} . Cuando se introdujo O_2 a baja presión la formación de $\cdot\text{OH}$ aumentó. Debido a que la adición de H_2O_2 en la superficie del TiO_2 incrementó la intensidad de la señal de LIF, los autores de este trabajo consideraron que las moléculas de H_2O_2 se forman también de la reducción del O_2 . La adición de metanol (un “scavenger” de huecos) disminuyó la intensidad de la señal LIF lo que sugiere la formación de H_2O_2 por la oxidación de grupos OH superficiales mediante los huecos. También se demostró la difusión desde la superficie al medio de disolución, de H_2O_2 , usando este método LIF *Thiebaud et al. (2010)*. Usando un marcador fluorescente se verificó la difusión de $\cdot\text{OH}$ de la superficie de TiO_2 durante la irradiación con luz UV *Naito et al. (2008)*. En este trabajo se demostró que la cantidad de $\cdot\text{OH}$ disminuye cuando lo hace la concentración de oxígeno, a una $[\text{O}_2]$ de 0.2 vol%, no se detectó una cantidad significativa de $\cdot\text{OH}$. Este resultado indica que la formación $\cdot\text{OH}$ es muy sensible a la concentración de oxígeno y que el proceso de reducción de oxígeno que resulta en la formación de $\text{O}_2^{\cdot-}$ y H_2O_2 , es otro proceso clave en la formación de $\cdot\text{OH}$.

Otro trabajo en el que se medía la formación de $\cdot\text{OH}$ tras la adición de H_2O_2 utilizando los catalizadores 100% rutilo, mezcla de anatasa y rutilo y 100% anatasa se observó que la concentración de $\cdot\text{OH}$ aumentaba sólo en las muestras que tenían rutilo por lo que parece que la formación de este radical a partir de H_2O_2 tiene lugar mayoritariamente en la fase rutilo *Hirakawa et al. (2007)*.

Otra especie reactiva que se forma es el oxígeno molecular singlete ($^1\text{O}_2$). La formación de esta especie, se produce por la dismutación de $\text{O}_2^{\cdot-}$ a través de la formación de $\text{HO}_2\cdot$ como se muestra en la Reacción 1.14 *Konovalova et al. (2004)*. Alternativamente, otros autores propusieron la formación de $^1\text{O}_2$ por oxidación a partir de $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Reacción 1.15) *Nosaka et al. (2004)*:





Reacción 1.15

La fosforescencia a 1270 nm es uno de los métodos de detección utilizados para verificar la formación de ${}^1\text{O}_2$. Esta fosforescencia se ha detectado utilizando un sistema de TiO_2 en suspensión. El rendimiento cuántico de generación ${}^1\text{O}_2$ medido en 10 fotocatalizadores comerciales en aire fue de 12% a 38% , mientras que los tiempos de estabilidad de esta especie variaron de 2.0 a 2.5 μs *Daimon y Nosaka (2007)*. La producción y desaparición de ${}^1\text{O}_2$ bajo varias condiciones de reacción, utilizando diferentes aditivos como KBr, KSCN, KI, and H_2O_2 sugiere que el mecanismo de producción de esta especie es a través de la Reacción 1.15.

1.7 Mecanismos de reacción de TiO_2 en el ultravioleta

El principal mecanismo de degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua es mediante la oxidación a través de los huecos de la banda de valencia o de los huecos atrapados en la superficie dando lugar a radicales orgánicos que pueden reaccionar con especies reducidas del O_2 como $\text{HO}_2^\bullet$ o el H_2O_2 . El radical orgánico también puede reaccionar directamente con el O_2 *Clinton et al. (1975)*. Posteriormente el radical orgánico se degrada liberando una molécula de CO_2 tal y como se ha esquematizado en la Figura 1.6.

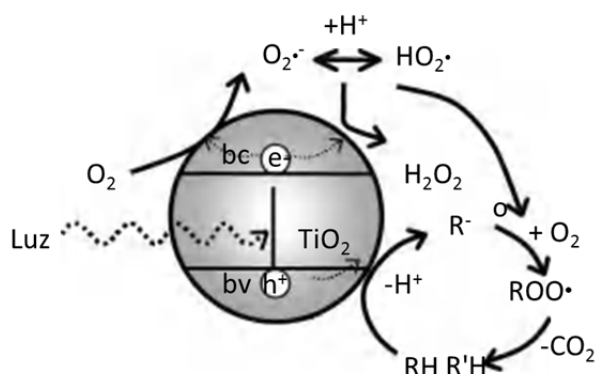


Figura 1.6. Mecanismo general de degradación de moléculas orgánicas

1.8 Mecanismo de degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas

Los estudios realizados sobre los mecanismos de degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas con TiO_2 han evidenciado que las moléculas se pueden degradar por uno de estos dos mecanismos: (i) por directa transferencia electrónica del sustrato orgánico al fotocatalizador, llamada reacción con los huecos (SET) o (ii) reacción con radicales hidroxilo, radicales hidroxilo enlazado superficialmente u otras especies (“hydroxyl-like”). La importancia de los radicales hidroxilo libres en la degradación fotocatalítica está todavía en entredicho. El hecho de que un mecanismo u otro den lugar al mismo tipo de intermedios dificulta más la elucidación del mecanismo. A continuación, se detalla el mecanismo de degradación fotocatalítica de distintos tipos de grupos funcionales o moléculas.

1.8.1 Moléculas aromáticas.

Las diferencias en el potencial de ionización entre el fenol y el anisol son mínimas, sin embargo la presencia del grupo metilo cambia radicalmente la capacidad del oxígeno de enlazarse a grupos ácidos de Lewis, óxidos metálicos, etc. El protón del fenol se libera fácilmente en agua mientras que el grupo metilo no lo hace. La presencia del grupo metilo dificulta la adsorción del anisol sobre la superficie del catalizador. En un trabajo en el que se valoró la influencia del grupo hidroxilo o metilo en la degradación fotocatalítica de bencenos sustituidos en posiciones 1, 2 y 4, se correlacionó la velocidad de degradación con la capacidad de adsorción *Li et al. (2001)*. Una manera de comprobar el mecanismo de degradación de un compuesto consiste en la marcación isotópica. En un trabajo anterior en el que se marcó isotópicamente el O del anisol se observó que fenol no era el único intermedio de reacción y que de todo el fenol que se obtenía sólo el 25% tenía el oxígeno marcado tal y como se esquematiza en la Figura 1.7 *Li y Jenks (2000)*. De esta manera se puso en evidencia, el ataque de este compuesto vía radical hidroxilo, al igual que se hizo en otro trabajo marcando isotópicamente el 2,4-diclorofenoxiacético y utilizando estudios de radiólisis por pulsos donde inequívocamente se detectan los radicales hidroxilo *Peller et al. (2003)*.

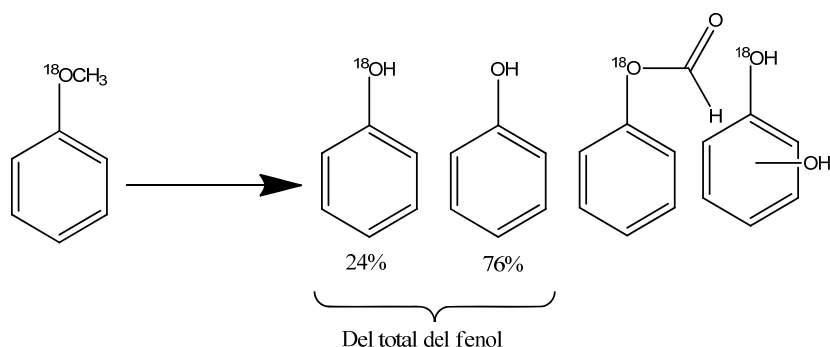


Figura 1.7. Productos primarios de la degradación de anisol marcado isotópicamente.

Otros autores estudiaron los intermedios de degradación de quinolina bajo dos condiciones de reacción (Figura 1.8).

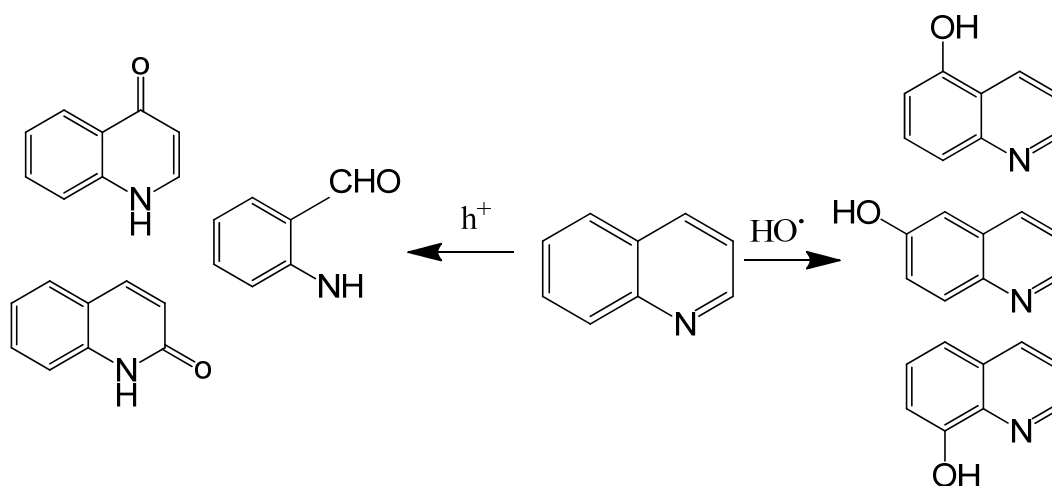


Figura 1.8. Principales productos de degradación de la quinolina bajo diferentes condiciones experimentales.

A pH ácidos, donde la molécula se protona y la densidad electrónica es mayor en el lado bencénico de la molécula, se obtuvieron derivados hidroxílicos con el grupo hidroxilo en el lado bencénico. Sin embargo a un valor de pH de 6, se obtuvieron como intermedios la 4-quinolona y el *orto*-amino benzaldehído lo que se atribuyó al ataque del agua tras la sustracción de un electrón de la parte piridínica de la molécula, es decir una transferencia electrónica de la molécula a los h^+ fotogenerados *Cermenati et al. (1997); Cermenati et al. (2000)*.

Por lo tanto el mecanismo de reacción de los compuestos aromáticos depende no solo de los grupos funcionales que presenten las moléculas sino también del pH del medio.

1.8.2 Reacciones de ruptura del anillo aromático

Varios artículos donde se estudia el mecanismo de degradación de compuestos aromáticos muestran evidencias de que la apertura del anillo en el caso de derivados ortodihidroxilados tiene lugar mediante oxidación por transferencia electrónica directa tal y como se muestra en la Figura 1.9 en el caso del 4-clorocatecol *Li et al (1999)*.

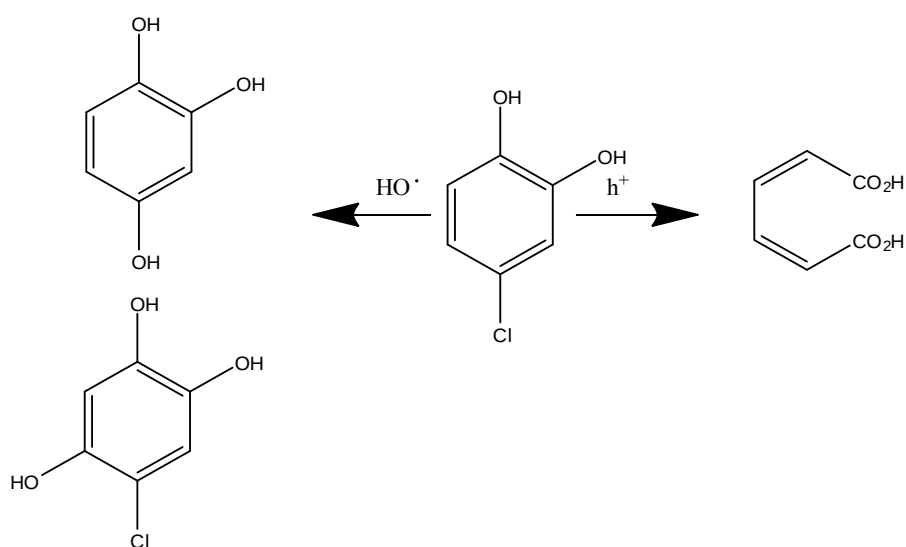


Figura 1.9. Mecanismo inicial de degradación de 4-clorocatecol a pH neutro.

Sin embargo, la generación de derivados hidroxilados se atribuye a la química de los radicales $\bullet\text{OH}$. En el caso de derivados con un grupo metoxi el mecanismo de degradación transcurre a través de la formación de un ácido-éster tras la apertura del anillo. Sin embargo cuando los grupos metilo son dos, el mecanismo es a través de sustitución del anillo aromático u oxidación de uno de los metilos. La presencia de los grupos metilo hace que la adsorción sobre el fotocatalizador sea peor por lo que la degradación es vía radicales libres donde no es necesaria una previa adsorción de la molécula *Li et al (2001)*.

1.8.3 Ácidos carboxílicos

Diversos estudios han demostrado que los ácidos carboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido dimetilpropanoico y otros ácidos de cadena alquílica se degradan por transferencia electrónica a los huecos fotogenerados desde el grupo carboxilato con posterior pérdida rápidamente de CO_2 *Li et al. (2001)*; *Ryu y Choi (2008)*. Mediante el proceso denominado Foto-Kolbe. Sin embargo, en el caso de ácidos carboxílicos aromáticos como el ácido benzoico, el salicílico o incluso los más complejos, la descarboxilación para dar el correspondiente fenol ocurre en muy baja proporción. Normalmente, el balance de materia en la degradación de ácidos carboxílicos aromáticos es baja, lo que indica que los intermedios se enlazan fuertemente a la superficie del fotocatalizador y se oxidan fácilmente *Assabane et al. (2000)*; *Brezová et al. (1991)*; *Enríquez, Agrios et al. (2007)*.

1.8.4 Fragmentación y oxidación de alcoholes

La degradación de alcoholes, particularmente en superficies limpias ha sido ampliamente estudiada por Henderson (2011). En el caso de alcoholes primarios y secundarios se ha asumido que el paso inicial de la degradación es por transferencia electrónica (vía huecos) del alcohol al TiO_2 . Sin embargo para alcoholes más complejos la degradación es mediante sucesivas etapas. *Ranchella et al. (2000)* estudiaron los mecanismos de degradación en medio acuoso del 1,4-metoxifenil-2,2-dimetil-1-propanol (Figura 1.10).

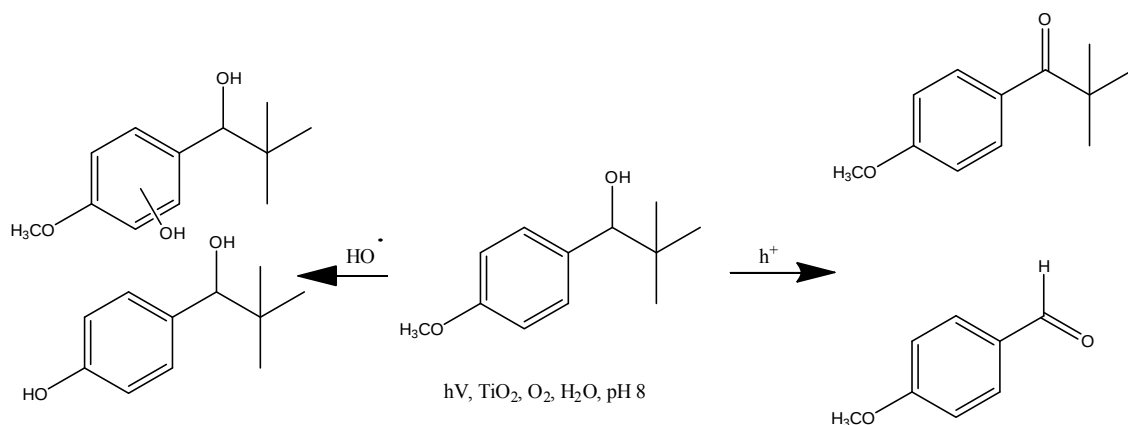


Figura 1.10. Intermedios primarios producidos en la degradación del 1,4-metoxifenil-2,2-dimetil-1-propanol

El mecanismo de degradación primario transcurre vía huecos, lo cual se deduce por la presencia del aldehído como intermedio mayoritario en vez de la cetona que resultaría de la abstracción del hidrógeno del metanol. Por otra parte también se observó hidroxilación del fenilo y degradación del metilo, lo que se atribuye a la vía del radical hidroxilo *Hathway y Jenks (2008)*. Sin embargo, el mecanismo de otros alcoholes más simples como el *terc*-butanol se considera que es vía ataque del radical hidroxilo sobre el metilo, ya que no se ha determinado la cetona correspondiente como intermedio, al producirse la eliminación de un grupo metilo. Los alcoholes terciarios o secundarios como isopropanol se suelen utilizar como moléculas secuestrantes de radicales para valorar el mecanismo primario de otros compuestos.

1.8.5 Oxidación de sustituyentes alquílicos

Los alcanos o grupos alquílicos se degradan principalmente vía radical hidroxilo. El paso primario es la abstracción de un hidrógeno por el radical $\cdot\text{OH}$. Y la formación de un radical alquílico que posteriormente reacciona con el oxígeno para dar un radical peroxilo que reaccionará posteriormente *Russell (1957)*.

1.8.6 Reacción de hidrólisis aparente

En el caso de éteres la hidroxilación se produce por la oxidación de la parte alquílica que da lugar a una hidroxilación posterior más fácil como en el caso del anisol (Figura 1.7). La hidrólisis de amidas o ésteres en condiciones ordinarias es bastante difícil. Se requiere alta temperatura y/o altas concentraciones de ácidos o bases. Sin embargo, en reacciones fotocatalíticas la rotura del enlace amido es bastante habitual. Herbicidas que contienen un grupo amido o son derivados de la urea sufren hidroxilación aromática y oxidación alquílica con hidrólisis aparente del grupo amido o urea *Pramauro et al. (1993)*; *Marcì et al. (2007)*; *Maurino et al. (1999)*]. Otros autores han estudiado el mecanismo en aminas aromáticas y alifáticas *Maurino et al (1997)*. Un marcaje isotópico de ésteres de fosfonatos indica que la oxidación ocurre en el carbón alcohólico más que una ataque sobre el fósforo *Grätzel et al. (1990)*. En el caso de

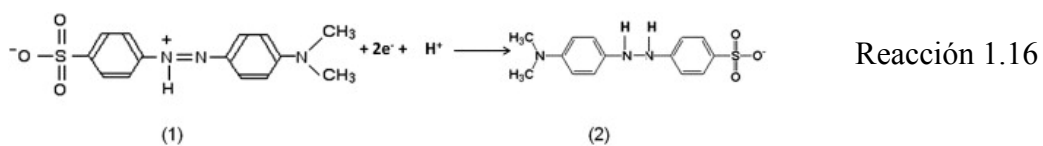
ésteres carboxílicos la oxidación del carbono α lleva al anhídrido ácido de un hemiacetal, el cual es más sensible a una hidrólisis ácida ordinaria *Ma et al. (2004)*.

1.8.7 Compuestos que contienen azufre

En el caso de tionofosfonatos, la reacción de sustitución del azufre por el oxígeno es la reacción predominante. Los autores de dos trabajos en los que se estudiaron la transformación de pesticidas que contenían azufre determinaron la presencia los correspondientes derivados sulfóxidos y sulfonas como productos de transformación *Dixit et al. (2009)*.

1.8.8 Reacciones de reducción

Existen compuestos cuya mineralización ocurre vía reductora. Por ejemplo el CCl_4 donde el carbono tiene el mismo estado de oxidación que en el CO_2 la oxidación no es posible, por lo que su degradación se produce por la reducción a través de electrones atrapados en la superficie del TiO_2 . *Banhemann (1999)*, observó la formación de Cl^- and $^{\bullet}\text{CCl}_3$. Los autores de este trabajo supusieron que hidroxilos enlazados en la superficie daban lugar a la formación de HOCCl_3 . Posteriormente se generaba fosgeno (OCCl_2), el cual se hidrolizaba a CO_2 . La presencia de secuestrantes de huecos aumentaba la velocidad de eliminación del CCl_4 y la presencia de O_2 la disminuía. La formación del radical triclorometilo fue posteriormente confirmado por *Choi y Hoffman (1996)* sin detectar ningún intermedio estable a pH elevado. Estos autores también observaron diclorocarbene indicando una reducción mediante 2 electrones. Otros compuestos muy saturados o polisustituidos como el halotano también siguen un paso inicial de degradación por reducción *Bahnemann et al. (1987)*. La benzoquinona también se reduce a hidroquinona por lo que se suele utilizar como secuestrante de electrones cuando se realizan estudios para elucidar el mecanismo de degradación de un compuesto *Li et al. (2012)*. Otro ejemplo de compuesto orgánico aceptor de electrones es el ácido maleico o fumárico *Oh et al. (2014)*. Así mismo el naranja de metilo en condiciones ácidas se puede reducir mediante los electrones fotogenerados tal y como se muestra en la Reacción 1.16 *Oros-Ruiz et al (2012)*.



1.9 Modelos cinéticos en fotocatalisis con TiO₂

Tradicionalmente, las reacciones fotocatalíticas se han explicado de acuerdo con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 1.8 y 1.9). Este modelo asume que:

1. En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Sólo un sustrato puede unirse a cada punto superficial.
3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial.
4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de los puntos activos que se unen a los sustratos.

Para explicar el comportamiento cinético de las moléculas este modelo asume dos supuestos.

Supuesto 1

En este caso se supone que la reacción tiene lugar entre el sustrato adsorbido y, o bien el radical hidroxilo, o bien los huecos de la superficie del fotocatalizador haciendo caso omiso de la posible competencia, por los centros activos del fotocatalizador, entre el disolvente, los intermedios y el contaminante (Ecuación 1.1).

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde C es la concentración del sustrato a un tiempo t

r es la velocidad de reacción

K es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood

k es la constante de velocidad de la reacción superficial

Supuesto 2

El supuesto 2 tiene en cuenta las mismas consideraciones que el 1, pero considera una cierta competición entre dos o más productos por un punto de adsorción. Estos se hacen cinéticamente importantes, a medida que aumenta la concentración del contaminante. Todas estas moléculas que aparecen en el medio de reacción compiten por los centros activos (Ecuación 1.2).

$$r = \frac{kK C_0}{1 + K C_0 + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde K_i y C_i son las constantes de adsorción y concentraciones de los intermedios fotogenerados durante el transcurso de la fotodegradación del sustrato.

Los valores de las constantes k y K están determinados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química). Las constantes de velocidad (k) y de adsorción (K) se pueden calcular aplicando la ecuación de L-H a las concentraciones y velocidades iniciales.

$$r_0 = \frac{k^0 K C_0}{1 + K C_0} \quad \text{Ecuación 1.3 para el supuesto 1}$$

$$r_0 = \frac{k^0 K C_0}{1 + K C_0 + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad \text{Ecuación 1.4 para el supuesto 2}$$

Usando el modelo L-H, se pueden obtener gráficos similares a los de la Figura 1.11 partir de los datos experimentales y de las distintas linealizaciones de las Ecuaciones 1.3. y 1.4. El efecto de la concentración inicial en la velocidad de degradación se muestra en la Figura 1.11 a), donde debido a la saturación producida en la superficie del semiconductor cuando la concentración del contaminante aumenta, se alcanza un punto en que la velocidad llega a ser constante. La Figura 1.11 b) muestra la linealización $1/r_0$ vs $1/C_0$ de cuya pendiente se obtiene $1/kK$ ó $(1 + \sum_{i=1}^n K_i C_i)/kK$ según se trate del supuesto 1 ó 2 y la Figura 1.11 c) muestra la linealización $1/k^0$ vs C_0 donde la pendiente es $1/k$ ó $(1 + K_s/K)/k$.

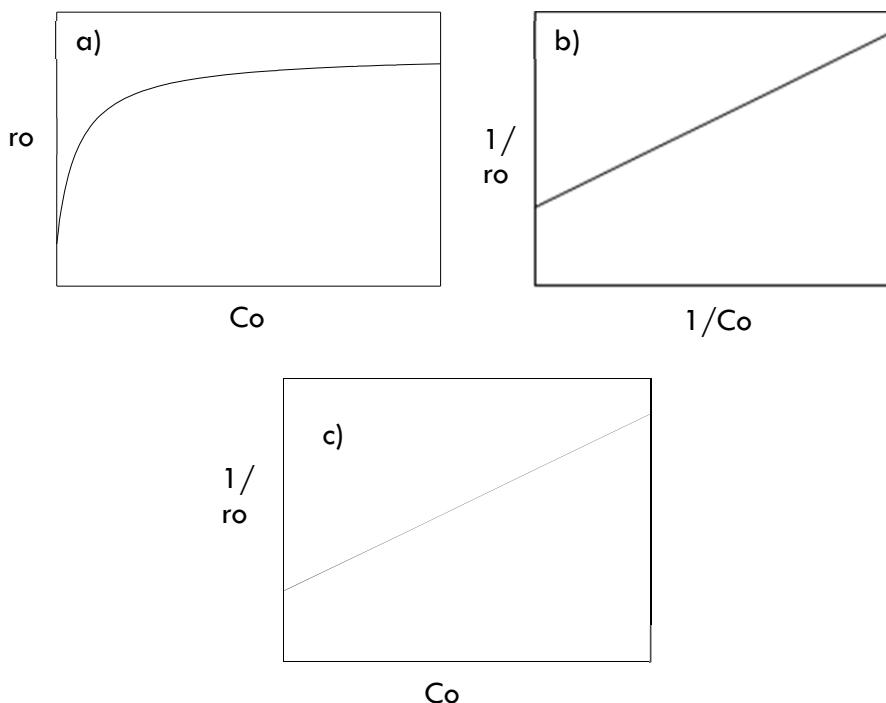


Figura 1.11. Gráficos relacionados con el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

A pesar de que la adsorción previa es un requerimiento necesario para la asunción del modelo de L-H, un amplio rango de reacciones pueden ser descritas utilizando este modelo cinético a pesar de que se parta de diferentes afinidades entre los sustratos y la superficie del fotocatalizador.

Se acepta el modelo cinético cuando se produce una relación lineal entre $1/r$ y $1/C$. Cuando C_o es muy baja (entre 10^{-4} y 10^{-3} M, según los compuestos ambas ecuaciones pueden ser reducidas a una ecuación de orden de reacción uno (Ecuación 1.5).

$$\ln \frac{C}{C_o} = k^0 C$$

Ecuación 1.5

donde k^o representa la constante aparente de primer orden que engloba el coeficiente de velocidad del ataque directo a los huecos y a los radicales hidroxilos además de la adsorción sobre la superficie del fotocatalizador.

Por tanto, si $\ln (C_o/C)$ es representada frente al tiempo, se puede obtener de la pendiente la constante aparente de la reacción k^o . En mayores concentraciones, ambas ecuaciones pueden ser simplificadas a cinéticas aparentes de orden cero, $(C_o - C) = kt$.

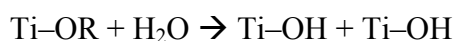
1.10 Métodos de síntesis de TiO₂

Se han desarrollado diferentes métodos de preparación para la obtención de fotocatalizadores basados en TiO₂. A continuación se detallan algunos de los más frecuentemente utilizados:

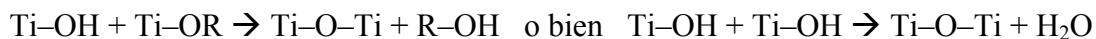
- Deposición química *Yu et al (2003)*
- Método de sol-gel *Mao et al. (2005); Venkatachalam et al. (2007); Macwan et al. (2011)*
- Método solvotermal *Kim et al. (2003)*
- Método de oxidación directa *Akurati et al. (2007)*
- Microemulsión *Scolan y Sanchez (1998)*
- Tratamiento hidrotermal *Su et al. (2006); Wang (2007); Hidalgo et al. (2007)*
- Método sonoquímico *Yu et al. (2002)*
- Método de microondas *Zhang et al. (2009)*

De todos ellos, el método sol-gel ha sido, junto con el hidrotermal, ampliamente utilizado debido a la posibilidad de poder controlar las propiedades texturales y superficiales del TiO₂ *Su et al. (2006); Hidalgo et al. (2007)*. El proceso de síntesis sol-gel está basado en la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo *Brinker y Sherer (1990); Livage et al. (1988)*. En general se utilizan dos vías de síntesis, dependiendo de los precursores: el empleo de sales metálicas o el uso de alcóxidos metálicos. En el último caso, la hidrólisis y condensación de los precursores que forman el gel del óxido metálico, se puede describir a través de las siguientes reacciones químicas:

Hidrólisis del precursor para formar el grupo reactivo Ti-OH:



Y la condensación para formar el polímero metal-oxo:



Siendo R el grupo alquilo $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Los alcóxidos de Ti no son miscibles en agua y son disueltos en disolventes orgánicos, generalmente alcoholes, antes de que tenga lugar la hidrólisis.

Las etapas de hidrólisis y de condensación deben estar bien diferenciadas para poder controlar mejor la microestructura durante la evolución del proceso *Livage, Henry et al. (1988)*, y para lograrlo, de manera general se suele incorporar aditivos con grupos carboxílicos-carboxilatos *Doeuff et al. (1990)* o β -dicetonatos *Legrand-Buscema et al. (2002)*; *Harizanov y Harizanov (2000)*, ya que éstos favorecen la formación de complejos con el Ti, originando una hidrólisis más lenta.

Como regla general para este proceso de síntesis en dos etapas, en relación con las velocidades de hidrólisis y de condensación, se tiene que *Brinker y Sherer (1990)*:

- Una hidrólisis y una condensación lentas, normalmente, derivan en soles estables y con una distribución de tamaños de agregados de partículas unimodal, que parten de manera nuclear y crecen por procesos moleculares continuos.

- Una hidrólisis rápida y una condensación lenta podrían dar lugar a la formación rápida de partículas (a través de etapas rápidas de nucleación y crecimiento) y, a continuación, dando lugar a la aglomeración, formando soles poliméricos, es decir, sistemas particulados constituidos por agregados poco densos o *clústeres* y caracterizados por pequeñas dimensiones fractales.

- Una hidrólisis y una condensación rápidas llevan a la formación de un gel de forma instantánea, debido a la rápida nucleación, crecimiento y aglomeración.

- Una hidrólisis lenta y condensación rápida conducen a una precipitación controlada.

Existen muchos factores que afectan a la velocidad de hidrólisis y condensación, como por ejemplo: la reactividad del alcóxido metálico usado como precursor, el pH del

medio, la relación agua/alcóxido *Harris y Byers (1988); Kim y Kim (2002)*, la temperatura, la naturaleza del disolvente y cualquier otra sustancia que participe en la síntesis como, por ejemplo, ácidos *Bischoff y Anderson (1995); Yang et al.(2000); Oskam et al.(2003)*.

El uso de grupos alcóxidos voluminosos y ramificados, como los isopropóxidos, pueden reducir las velocidades de hidrólisis y condensación a favor de la formación de pequeños *clústeres* coloidales conduciendo a un tamaño de partícula más uniforme *Livage et al. (1988)*. Esto es debido a que la carga parcial del átomo metálico disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica *Manzini et al (1995); Kallala et al. (1992); Babonneau et al. (1988)*. Existen diferentes alcóxidos precursores de la síntesis del dióxido de titanio, siendo los más utilizados: $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$, y $\text{Ti}(\text{O-}n\text{Bu})_4$. En general, la reactividad química de un alcóxido metálico disminuye cuando su complejidad molecular aumenta, razón por la que el $\text{Ti}(\text{O-}n\text{Bu})_4$ se utiliza generalmente para controlar más la etapa de hidrólisis en la síntesis de TiO_2 .

Por otro lado, la relación inicial agua/alcóxido es determinante para el tamaño final de partícula. En general, el contenido de agua parece ser directamente proporcional al tamaño de partícula. En el caso de los alcóxidos de titanio sólo son necesarias 4 moléculas de agua por molécula de alcóxido para completar la hidrólisis. A cantidades mucho menores que el valor estequiométrico, la hidrólisis es lenta con respecto a la condensación y el exceso del alcóxido en el disolvente favorece el desarrollo de cadenas Ti-O-Ti a través de alcoxilación, obteniéndose tamaños promedios de partículas grandes. Cuando la proporción agua/alcóxido está ligeramente por debajo del valor estequiométrico, se favorece la completa hidrólisis en contra de la alcoxilación e incluso no se producen las cadenas Ti-O-Ti por oxilación, generándose tamaños promedio de partículas menores. Sin embargo, un aumento del contenido de agua hacia valores cercanos al estequiométrico origina un exceso localizado de agua que favorece la coordinación $\text{Ti}(\text{OH})_4$, favoreciendo la aparición de especies más reactivas y que pueden contribuir a la formación de nuevas cadenas Ti-O-Ti , lo que da lugar a tamaños promedio de partículas mayores.

La evolución de la hidrólisis y de la condensación también puede verse afectada por la presencia de catalizadores o inhibidores tales como ácidos inorgánicos o ligandos complejantes. Los ácidos, ayudan a dispersar el coloide que se está formando por acción

electroestática *Brinker y Sherer (1990)*. Esto está fundamentado en que el valor del pH para el punto cero de carga del TiO_2 se encuentra entre 5-7 *Barringer y Bowen (1985)*. En consecuencia, la densidad de carga superficial de las partículas (protonación de los grupos alcóxidos) en un medio ácido ayuda a mantener a las partículas en suspensión por sus continuas inter-repulsiones electrostáticas, inhibiendo la condensación *Kallala et. al (1992)*.

Los precipitados obtenidos por el método sol-gel son, generalmente, amorfos, y por lo tanto precisan de un tratamiento térmico posterior que induzca a su cristalización. Este proceso de calcinación puede producir la aglomeración de las partículas y el crecimiento del tamaño de partícula. Además, puede inducir la transformación de fase. Por esta razón, el tratamiento hidrotermal se presenta como una alternativa a la calcinación, produciendo la cristalización en condiciones suaves.

Por otro lado, el método hidrotermal permite obtener partículas nanocristalinas de TiO_2 bien cristalizadas y con menos impurezas superficiales y defectos, realizándose a bajas temperaturas (100-300°C) y en un medio acuoso cerrado (con presión superior a 0.1 MPa) *Su et al. (2006)*. Para poder controlar la presión y temperaturas necesarias, esta técnica tiene lugar en un autoclave (un sistema cerrado con una presión superior a 0.1 MPa), operando a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del agua para autogenerar una presión de vapor en condiciones de saturación *Chen y Mao (2007)*.

Para la síntesis de fotocatalizadores que presenten elevada actividad en la eliminación de contaminantes en agua es necesario el desarrollo de materiales con determinadas propiedades estructurales y ópticas.

1.11 Diseño y desarrollo de catalizadores de TiO_2

Uno de los retos más importantes para la comunidad científica en el campo de la fotocatálisis consiste en el desarrollo fotocatalizadores eficientes que permita sobrepasar las limitaciones de esta tecnología en cuanto a velocidades de eliminación de contaminantes. Dentro de las modificaciones de los fotocatalizadores que se pueden llevar a cabo para mejorar su actividad están las modificaciones estructurales y morfológicas y superficiales. También se incluye aquí las modificaciones electrónicas

por adición de dopantes. Por otro lado, se puede modificar la superficie del catalizador para hacerla más reactiva a determinados sustratos y por último se pueden emplear materiales mixtos de TiO_2 con otros semiconductores.

1.11.1 Modificación estructural y morfológica.

Una de las posibles estrategias a la hora de sintetizar materiales con elevada eficacia consiste en el análisis de las características fisicoquímicas de catalizadores altamente fotoactivos ya existentes para encontrar las propiedades necesarias que debe reunir los nuevos materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 . Prieto-Mahaney et al (2009) analizaron las propiedades estructurales de 35 fotocatalizadores agrupándolos por sus características físicas o estructurales en seis clases. Valoraron su actividad en las siguientes reacciones que se detallan en la Tabla 1.11.

Tabla 1.11. Lista de reacciones fotocatalíticas para la evaluación de la actividad de los fotocatalizadores

	Descripción	Estequiometría	Condiciones	Platino
a	Deposición de Plata y liberación de O_2	$4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	Suspensión acuosa sin aire	No
b	Deshidrogenación de metanol	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$	Suspensión acuosa sin aire	Sí
c	Descomposición oxidativa de ácido acético en agua	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Susp. acuosa aireada	No
d	Descomposición oxidativa de acetaldehído en aire	$\text{CH}_3\text{CHO} + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Aire	No

Los catalizadores se agruparon en función del área superficial específica (BET), de la densidad de defectos superficiales (DEF), del tamaño de la partícula primaria (PPS), del tamaño de los agregados (SPS) y en la existencia de fase anatasa (ANA) o rutilo (RUT). Y posteriormente se realizó un análisis de las propiedades que influían positivamente en la velocidad de reacción de las distintas reacciones detalladas en la Tabla 1.11. Las soluciones matriciales, coeficientes propiedad-actividad (k) se muestran en la Tabla 1.12 junto con los coeficientes cuadráticos de regresión (r^2) encontrados entre los valores de velocidad de reacción pronosticados y observados para cada sistema.

Tabla 1.12. Coeficiente cuadrático de correlación (r^2) y coeficientes de regresión parciales (k)

Coeficiente	a	b	c	d	e
R^2	0.86	0.52	0.58	0.60	0.85
k_{BET}	-0.01	0.43	-0.09	0.13	0.19
k_{DEF}	-0.15	-0.25	0.19	0.43	0.32
k_{PPS}	0.12	-0.20	-0.18	-0.20	-0.52
k_{SPS}	0.57	0.08	-0.20	-0.04	-0.07
k_{RUT}	0.14	0.28	0.11	-0.06	0.02
k_{ANA}	0.04	0.40	0.57	0.55	0.63

Siendo k_{BET} el coeficiente que relaciona el área superficial BET. k_{DEF} : el coeficiente que relaciona la densidad de defectos superficiales, k_{PPS} : el del tamaño primario de partícula, k_{SPS} el del tamaño del agregado de las partículas. Por último k_{RUT} y k_{ANA} se refieren al coeficiente para la fase rutilo y anatasa, respectivamente. Cuanto mayor es el valor del coeficiente k mejor es la correlación entre esa propiedad y la actividad fotocatalítica y viceversa. En el caso de la reacción a (reducción de la plata) la fotoactividad del rutilo es mejor que la de la anatasa. Dado que en esta tesis doctoral se abordará la eliminación de contaminantes en agua nos centraremos en los resultados obtenidos en la reacción c (descomposición oxidativa del ácido acético). Los resultados positivos en la presencia de defectos superficiales, en la presencia de anatasa y negativos en cuanto al área superficial y tamaño de partícula sugieren que estas dos propiedades podrían ser importantes a la hora de diseñar un fotocatalizador activo en la eliminación de contaminantes en aguas.

Amano et al. (2009) *Ohtani et al. (2010)* encontraron que partículas anatasa con forma poliédrica con dos caras cuadradas (001) y ocho caras (101) trapezoidales obtenidas mediante reacción en fase gas controlada de cloruro de titanio (IV) y oxígeno a 1473K resultaron ser más eficientes que el comercial P25 sobretodo en la reacción c. A pesar de que en el trabajo de *Prieto-Mahaney, O.O. et al, 2009* no contemplaba esa propiedad como fundamental a la hora de diseñar un fotocatalizador altamente eficiente parece que su influencia es muy importante sobre todo en reacciones aireadas en medio acuoso.

En cuanto a si la mezcla de anatasa y rutilo en pequeñas proporciones tiene o no un efecto sinérgico existe mucha controversia al respecto. En un trabajo publicado por *Ohtani et al. (2010)* separando las partículas de anatasa y rutilo del material no

observaron diferencias en la fotoactividad de sólo la anatasa del P25 y cuando le añadían el rutilo. Sin embargo, otros artículos dicen lo contrario que la presencia de rutilo en pequeñas cantidades favorece la reacción fotocatalítica ya que existe un alineamiento de las bandas entre la anatasa y el rutilo que facilita la migración de cargas y por tanto limita la recombinación del par e^-/h^+ mejorando el proceso fotocatalítico con respecto a cuando sólo se encuentra la fase anatasa *Scanlon et al. (2013)*.

1.11.2 Modificación superficial

Dentro de modificación superficial se engloba la modificación de la superficie y del área superficial del TiO_2 . A continuación se detallan algunos ejemplos del efecto que producen distintas las modificaciones superficiales en la actividad fotocatalítica del TiO_2 . A escala nanométrica aumentar la rugosidad de la superficie, significa aumentar el área superficial expuesta. Herrmann et al. (1997) observaron que dopando el TiO_2 con plata no solo aumentaba el área superficial ya que las partículas eran más pequeñas sino que también modificaban la agregación de las partículas de TiO_2 -Ag, ya que estas daban lugar a aglomerados de menor tamaño. En cuanto a la modificación superficial, ésta puede referirse a modificar el punto de carga cero del fotocatalizador mediante óxidos metálicos o compuestos cargados. Un ejemplo es la modificación superficial con silica o Nafion[®] que disminuye el punto de carga cero aumentando la degradación de compuestos catiónicos como el TMA (tetrametilamonio, catión procedente de una sal de amonio cuaternario que se usa como desinfectante o tensoactivo catiónico). Uno de los parámetros más importantes que afecta a la adsorción de las moléculas es el área específica, aunque la adsorción de un compuesto no depende sólo del área superficial sino también del tipo de grupos funcionales de la superficie, de la morfología de la misma, de la curvatura local, del tamaño de la partícula e incluso de la tendencia de las partículas a agregarse. *Fu et al (1996)* observaron que la presencia de zirconia o silica en sólidos mixtos inhibía la pérdida de área superficial al calcinar las partículas de TiO_2 que se observaba al calcinar el TiO_2 sin modificar. Otros autores observaron dopando con cationes Sn^{4+} se producía un aumento en el área superficial *Arpac et al. (2007)*.

Por otro lado, el uso de surfactantes y polímeros como agentes modificadores de la porosidad es bastante común. Estos compuestos dan lugar a la formación de películas

ordenadas en forma cúbica o no ordenados con área superficial muy elevada *Pan y Lee (2006)*; *Sun et al (2008)*. También se han generados films de TiO_2 con forma tipo fractal de elevada superficie *Goossens y Maloney (1998)*, nanofibras de nanopartículas con área superficial de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ *Fonzo et al (2009)*, además de nanotubos o nanocolumnas de TiO_2 preparadas mediante la anodización de Ti en presencia de HF también de elevada área superficial *Bauer et al. (2006)*. Sin embargo, la fotoactividad de todas estas formas modificadas de elevada área superficial han sido evaluadas en fotocátalisis de gases o en aplicaciones fotovoltaicas. Tan sólo una referencia prueba su actividad en la destrucción de la bacteria *E. coli* mostrando buenos resultados de los nanotubos para esta aplicación *Baram et al (2009)*.

Otro mecanismo para aumentar la adsorción sobre los fotocatalizadores consiste en utilizar soportes de área superficial elevada, por ejemplo utilizando membranas porosas de alumina *Choi et al. (2006)*.

Otro concepto ampliamente utilizado es el uso de sustratos donde el reactante se adsorba y luego se transporte a la superficie del TiO_2 lo que haga que aumente la concentración de sustrato y por tanto la eficiencia del proceso. Uno de los primeros estudios sobre este efecto fue el realizado por el grupo de Yoneyama donde se comparaba distintos materiales con elevada adsorción como sílica, alúmina, carbón activado y zeolitas en la degradación de varios sustratos *Torimoto et al. (1996)*; *Takeda (1995)*. Sin embargo, *Takeda (1997)* demostró que si la constante de adsorción del material es alta la movilidad del sustrato es baja y por tanto la velocidad de degradación también.

Otro mecanismo para aumentar la fotoactividad es la modificación de la superficie para que se produzca un aumento en la adsorción de oxígeno, ya que como previamente se ha visto, la recombinación del par electrón-hueco se inhibe por la presencia de aceptores de electrones sobre la superficie del catalizador. Para aumentar la concentración local de oxígeno, *Uchida et al. (1999)* sintetizaron un sólido mixto de partículas de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón) nanopartículas de platino y TiO_2 que se depositaron sobre un cristal. Así mismo, en un trabajo donde se sometió el fotocatalizador comercial P25 a un tratamiento térmico se demostró que la mejora de la eficacia catalítica de este material correspondía a un aumento en la adsorción de O_2 *Yu et al (2000)*.

La concentración de grupos hidroxilo también es otro factor importante ya que un aumento de la concentración de estos conduce a un incremento en la presencia de radicales $\cdot\text{OH}$. En un trabajo anterior, se sintetizó mediante un método de sol-gel controlado con la adición de NaCl un material con un elevado número de grupos hidroxilos superficiales, lo que dio lugar a un aumento de la actividad fotocatalítica en la degradación de MB y formaldehído *Paz y Heller (1997)*. La modificación de la superficie del catalizador puede cambiar no sólo la concentración de grupos hidroxilo sino también su movilidad, lo que mejora su fotoactividad en la degradación de compuestos en agua como el fenol. *Minero et al. (2000)* observaron que la modificación superficial con flúor da lugar a un aumento de la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ libres, lo cual se deduce ya que esta modificación provoca un aumento de la velocidad de degradación de fenol o del colorante naranja de metilo *Park y Choi (2004)*.

Otra estrategia utilizada es la modificación del catalizador para aumentar la especificidad en la degradación de determinados compuestos. En este sentido, a continuación, se resumen algunos ejemplos.

La modificación superficial por sulfatación también dio lugar a una mejora en la degradación de heptano con respecto a tolueno, debido a un aumento de las concentraciones de ácidos de Lewis en la superficie del catalizador que favorecen la adsorción de este compuesto *Muggli y Ding (2001)*. Otros ejemplos incluyen la modificación superficial con moléculas orgánicas para darle un carácter hidrofóbico al catalizador que dé lugar a un aumento de la adsorción de compuestos poco polares *Matthews et al (1997)*. La modificación con compuestos orgánicos puede modificar el potencial reductor del fotocatalizador llevándolo a potencial más negativo que permita la reducción de metales pesados como el Pb^{2+} o el Cd^{2+} . El compuesto modificador también podría tener un grupo funcional que actuará como un secuestrante de huecos para inhibir los procesos de recombinación *Thurnauer et al (1997)*. Sin embargo, desde el punto de vista de una aplicación comercial de estos sistemas fotocatalíticos donde se utilizan compuestos orgánicos como modificadores, la inestabilidad a largo plazo de estos compuestos, hace que no sean interesantes. Sin embargo, la formación de una capa de carbono inorgánico estable puede hacer que aumente la adsorción de compuestos orgánicos como se observó en la degradación de azul de metileno en el trabajo realizado por *Tsumura et al. (2004)*.

Dentro de las modificaciones superficiales, la adición de “islas” de metales nobles como platino o paladio mejora las propiedades reductoras del TiO_2 ya que los

metales actúan como sumideros de electrones mejorando la reducción de O_2 *Subramanian et al. (2001)*. La adición de estos clústeres metálicos de tamaño nanométrico, se utilizan muchas veces para diferenciar el mecanismo de reacción de los contaminantes *Chen et al. (2001)*.

El dopado con cationes metálicos u óxidos no parece mejorar significativamente la velocidad de degradación, con dos excepciones que son el V^{4+} que aumenta la reducción con respecto a la reducción del catalizador y el Ru^{3+} que incrementa la oxidación con respecto a la reducción, ya que actúan como secuestrantes irreversibles de huecos y electrones respectivamente *Choi et al. (1994)*.

También se puede modificar la porosidad en cierta medida. En un trabajo publicado por *Llabres et al (2003)* se produjo un aumento de la “porosidad” a través de la síntesis ya que se formaron cavidades en el material las cuales facilitan la degradación de compuestos que difunden en el interior del TiO_2 con más facilidad. También se demostró intercalando dióxido de titanio en láminas de silicatos de arcilla se produce un aumento de la especificidad. Se observaba que aumentaba la velocidad de degradación de ácidos carboxílicos de cadena corta debido a que la distancia entre las láminas de arcilla permitía la entrada de estos ácidos y no la de moléculas con cadena alquílica superior *Yoneyama et al. (1989)*.

Finalmente, otra manera de obtener una degradación fotocatalítica específica para una molécula específica consiste en imprimir cavidades de esta molécula en la superficie del catalizador durante su preparación *Lee et al. (1998)*.

1.11.3 Modificaciones para limitar la recombinación de e^-/h^+

Una limitación general en la eficiencia de cualquier proceso fotocatalítico se debe a la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados que tiene lugar en el interior del fotocatalizador o en la superficie. Varios artículos publicados analizan los esfuerzos por suprimir la recombinación y aumentar la separación de los portadores de carga *Zhang et al (2009); Thompson et al (2006); Kumar et al. (2011)*. Estas modificaciones se pueden agrupar en modificaciones estructurales *Colbeau-Justin (2003)*, formación de mezclas con metales nobles *Furube et al. (2001)*, con óxidos o con otros semiconductores *Serpone et al. (1995)*, con materiales carbonáceos *Kedem et*

al. (2009), dopado con iones metálicos *Bahnemann et al. (1997)*; *Zhang et al. (1998)* y no metálicos *Valentin et al. (2005)* y modificaciones superficiales por películas de pequeño espesor *Yasomanee y Bandara (2008)*.

1.11.4 Modificaciones para aumentar la actividad con luz visible

La relativa alta energía de la banda prohibida del TiO_2 anatasa (3.2 eV) limita el aprovechamiento a un porcentaje muy bajo, alrededor del 5% de la energía solar que incide sobre la tierra. Numerosos trabajos se han publicado hasta la fecha intentando desplazar el límite de absorción del TiO_2 hacia el visible. Dentro de las distintas estrategias que se han utilizado se encuentran la modificación de la superficie del TiO_2 con tintes orgánicos para aumentar su sensibilidad en el visible *Zhao et al (2005)*, el dopado con elementos no-metálicos *Asahi et al. (2014)* o metálicos *Dvoranová et al. (2002)*, deposición de nanopartículas de metales nobles *Anpo y Takeuchi (2002)*, complejos con metales *Kim y Choi (2010)*, acoplamiento de semiconductores de “band gap” estrecho *Yu et al (2003)*, para producir un estrechamiento de la banda prohibida o crear estados energéticos localizados en la banda prohibida que permitan la utilización de luz visible como fuente de excitación electrónica. Y por último, también se ha intentado mejorar su actividad bajo luz visible, a través de la síntesis de TiO_2 reducido con estados vacantes de oxígeno entre la banda de valencia y la de conducción o la síntesis de partículas anatasa con subestequiometría en oxígeno *Nakamura et al. (2003)*.

1.12. Referencias

Adams, C. D. and Randtke, S. J. 1992. Ozonation byproducts of atrazine in synthetic and natural waters. *Environmental science & technology* 26 (11), 2218-2227.

Akurati, K. K., Vital, A., Fortunato, G., Hany, R., Nueesch, F., Graule, T. 2007. Flame synthesis of TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity. *Solid State Sciences* 9 (3-4), 247-257.

Amano, F., Yasumoto, T., Mahaney, O., Uchida, S., Shibayama, T., Terada, Y., Ohtani, B. 2010. Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes. *Topics in Catalysis* 53 (7-10), 455-461.

Amano, F., Prieto-Mahaney, O., Terada, Y., Yasumoto, T., Shibayama, T., Ohtani, B. 2009. Decahedral Single-Crystalline Particles of Anatase Titanium(IV) Oxide with High Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials* 21 (13), 2601-2603.

Anpo, M. and Takeuchi, M. 2003. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* 216 (1-2), 505-516.

Arnold, S. M., Hickey, W. J., Harris, R. F. 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification. *Environmental Science and Technology* 29 (8), 2083-2089.

Arpaç, E., Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Sayılkan, H. 2007. Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights. *Journal of hazardous materials* 140 (1-2), 69-74.

Aruna, S. T. (2000). Nanosize rutile titania particle synthesis viaa hydrothermal method without mineralizers. *J. Mater. Chem*, 10, 2388-2391.

Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki, T. 2014. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chemical reviews* 114 (19), 9824-9852.

Assabane, A., Ait Ichou, Y., Tahiri, H., Guillard, C., Herrmann, J. -. 2000. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid). *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2), 71-87.

Asiltürk, M., Sayılkan, F., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayılkan, H., Erdemoğlu, M., & Arpaç, E. (2006). Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 164-170.

Avudathai, M. and Kutty, T. R. N. 1988. EPR study of trap-centres produced on TiO₂ particles during water photolysis. *Materials Research Bulletin* 23 (11), 1675-1683.

Babonneau, F., Sanchez, C., & Livage, J. (1988). Spectroscopic characterization of sol-gel processing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106, 170-173.

Bahnmann, D. (1999) Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters. In: Pierre Boule (Ed.), *Environmental Photochemistry*, Springer, 285-351.

Bahnmann, D., Henglein, A., Lilie, J., Spanhel, L. 1984. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂. *Journal of Physical Chemistry* 88 (4), 709-711.

Bahnmann, D. W., Hilgendorff, M., Memming, R. 1997. Charge carrier dynamics at TiO₂ particles: Reactivity of free and trapped holes. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (21), 4265-4275.

Bahnmann, D. W., Moenig, J., Chapman, R. 1987. Efficient photocatalysis of the irreversible one-electron and two-electron reduction of halothane on platinized colloidal titanium dioxide in aqueous suspension. *The Journal of physical chemistry* 91 (14), 3782-3788.

Balachandran, N. E. (1982). Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42, 276-282.

Baram, N., Starosvetsky, D., Starosvetsky, J., Epshtein, M., Armon, R., Ein-Eli, Y. 2009. Enhanced inactivation of E. coli bacteria using immobilized porous TiO₂ photoelectrocatalysis. *Electrochimica Acta* 54 (12), 3381-3386.

Barringer, E., & Bowen, H. K. (1985). High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetrathoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability. *Langmuir*, 1, 420-428.

Bauer, S., Kleber, S., Schmuki, P. 2006. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. *Electrochemistry Communications* 8 (8), 1321-1325.

Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L. 1985. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 14 (4), 1041-1100.

Bischoff, B., & Anderson, M. (1995). Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). *Chemistry of Materials*, 7, 1772-1778.

Brezová, V., Ceppan, M., Brandšteterová, E., Breza, M., Lapčík, L. 1991. Photocatalytic hydroxylation of benzoic acid in aqueous titanium dioxide suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 59 (3), 385-391.

Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1990) CHAPTER 2 - Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates. In: Scherer, C.J.B.W. (Ed.), *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 20-95.

Carey, J. H. and Oliver, B. G. 1976. Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO₂ electrode. *Nature* 259 (5544), 554-556.

Cermenati, L., Albini, A., Pichat, P., Guillard, C. 2000. TiO₂ photocatalytic degradation of haloquinolines in water: Aromatic products GM-MS identification. Role of electron transfer and superoxide. *Research on Chemical Intermediates* 26 (3), 221-234.

Cermenati, L., Pichat, P., Guillard, C., Albini, A. 1997. Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-fenton generated OH[•] radicals and superoxide dismutase. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (14), 2650-2658.

- Chen, X., Mao, S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891–2959.
- Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H., Bruning, H. 1999. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence. *Water research* 33 (3), 661-668.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. 2000. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water research* 34 (2), 366-377.
- Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D. D. 2006. Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (1–2), 60-67.
- Choi, W. and Hoffmann, M. R. 1996. Kinetics and Mechanism of CCl₄ Photoreductive Degradation on TiO₂ The Role of Trichloromethyl Radical and Dichlorocarbene. *The Journal of physical chemistry* 100 (6), 2161-2169.
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R. 1994. Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO₂ Particles. *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (10), 1091-1092.
- Clinton, N. A., Kenley, R. A., Traylor, T. G. 1975. Acetaldehyde autoxidation. I. Products of termination. *Journal of the American Chemical Society* 97 (13), 3746-3751.
- Colbeau-Justin, C., Kunst, M., Huguenin, D. 2003. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption. *Journal of Materials Science* 38 (11), 2429-2437.
- Colón, G., Hidalgo, M., Navío, J., Melián, E. P., Díaz, O. G., & Rodríguez, J. D. (2008). Influence of amine template on the photoactivity of TiO₂ nanoparticles obtained by hydrothermal treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 176-182.
- Coronado, J. M., Maira, A. J., Conesa, J. C., Yeung, K. L., Augugliaro, V., Soria, J. 2001. EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation. *Langmuir* 17 (17), 5368-5374.
- Daimon, T. and Nosaka, Y. 2007. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (11), 4420-4424.
- Debellesfontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J. N., Tissot, D., Striolo, P. 1996. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and Wet Peroxide Oxidation®. *Environmental Pollution* 92 (2), 155-164.
- Demazeau, G. (1999). Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *Journal of Material Chemistry*, 9, 15-18.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Giamello, E. 2005. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (23), 11414-11419.

- Diebold, U. 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48 (5-8), 53-229.
- Dixit, V., Tewari, J. C., Obendorf, S. K. 2009. Identification of degraded products of aldicarb due to the catalytic behavior of titanium dioxide/polyacrylonitrile nanofiber. *Journal of Chromatography A* 1216 (36), 6394-6399.
- Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C. 1990. Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxo-acetate polymers. *Materials Research Bulletin* 25 (12), 1519-1529.
- Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M., Malati, M. A. 2002. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2), 91-105.
- Elder, S., Gao, Y., Li, X., Liu, L., McCready, D., & Windisch, C. (1998). Zirconia-Stabilized 25-Å TiO₂ Anatase Crystallites in a Mesoporous Structure. *Chemistry of Materials*, 10, 3140–3145.
- Enríquez, R., Agrios, A. G., Pichat, P. 2007. Probing multiple effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic activity in water by use of a series of organic pollutant molecules. *Catalysis Today* 120 (2), 196-202.
- Fonzo, F. D. 2009. Hierarchically organized nanostructured TiO₂ for photocatalysis applications. *Nanotechnology* 20 (1), 015604.
- Fu, X., Clark, L. A., Yang, Q., Anderson, M. A. 1996. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environmental science & technology* 30 (2), 647-653.
- Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H., Anpo, M. 2001. Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 336 (5-6), 424-430.
- Gonzalez-Elipe, A. R., Munuera, G., Soria, J. 1979. Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 2. - Study of radical intermediates by electron paramagnetic resonance. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 75, 748-761.
- Goossens, A., Maloney, E., Schoonman, J. 1998. Gas-Phase Synthesis of Nanostructured Anatase TiO₂. *Chemical Vapor Deposition* 4 (3), 109-114.
- Grätzel, C. K., Jirousek, M., Grätzel, M. 1990. Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces. *Journal of Molecular Catalysis* 60 (3), 375-387.
- Harizanov, O., Harizanov, A. (2000). Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63, 185-195.
- Harris, M. T., Byers, C. H. 1988. Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 103 (1), 49-64.
- Hathway, T. and Jenks, W. S. 2008. Effects of sintering of TiO₂ particles on the mechanisms of photocatalytic degradation of organic molecules in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2-3), 216-224.

- Henderson, M. A. 2011. A surface science perspective on photocatalysis. *Surface Science Reports* 66 (6–7), 185-297.
- Herrmann, J. M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., González-Elipe, A. R., Fernández, A. 1997. Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz. *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (3–4), 219-228.
- Herrmann, J. M., Mozzanega, M. -, Pichat, P. 1983. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *Journal of Photochemistry* 22 (4), 333-343.
- Hidaka, H., García-López, E., Palmisano, L., Serpone, N. 2008. Photoassisted mineralization of aromatic and aliphatic N-heterocycles in aqueous titanium dioxide suspensions and the fate of the nitrogen heteroatoms. *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (1-2), 139-150.
- Hidalgo, M. C., Aguilar, M., Maicu, M., Navío, J. A., Colón, G. 2007. Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Today* 129 (1–2), 50-58.
- Hirakawa, T., Yawata, K., Nosaka, Y. 2007. Photocatalytic reactivity for O₂{radical dot}- and OH{radical dot} radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition. *Applied Catalysis A: General* 325 (1), 105-111.
- Hirakawa, T., Yawata, K., Nosaka, Y. 2007. Photocatalytic reactivity for O₂- and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition. *Applied Catalysis A: General* 325 (1), 105-111.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews* 95 (1), 69-96.
- Hoigné, J. and Bader, H. 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water research* 10 (5), 377-386.
- Howe, R. F. and Grätzel, M. 1987. EPR study of hydrated anatase under UV irradiation. *Journal of Physical Chemistry* 91 (14), 3906-3909.
- Howe, R. F. and Grätzel, M. 1985. EPR observation of trapped electrons in colloidal TiO₂. *Journal of Physical Chemistry* 89 (21), 4495-4499.
- Ito, S. Y. (2000). Preparation of Colloidal Anatase TiO₂ Secondary Submicroparticles by Hydrothermal Sol-Gel Method. *Chemistry Letters*, 29, 70-71.
- Izumi, Y. F. (1976). The Polymorphic Crystallization of TiO₂ under Hydrothermal Conditions. I. The Effect of Phosphate Ions on the Selective Crystallization of Anatase. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 49, 709-712.
- Jaeger, C. D. and Bard, A. J. 1979. Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particulate systems. *Journal of Physical Chemistry* 83 (24), 3146-3152.
- Kallala, M., Sanchez, C., & Cabane, B. (1992). SAXS study of gelation and precipitation in titanium-based systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148, 189-193.

- Kasinski, J. J., Gomez-Jahn, L. A., Faran, K. J., Gracewski, S. M., Dwayne Miller, R. J. 1989. Picosecond dynamics of surface electron transfer processes: Surface restricted transient grating studies of the n-TiO₂/H₂O interface. *The Journal of chemical physics* 90 (2), 1253-1269.
- Kedem, S., Rozen, D., Cohen, Y., Paz, Y. 2009. Enhanced stability effect in composite polymeric nanofibers containing titanium dioxide and carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (33), 14893-14899.
- Kerzhentsev, M., Guillard, C., Herrmann, J. -, Pichat, P. 1996. Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: Case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothioic acid O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester). *Catalysis Today* 27 (1-2), 215-220.
- Kolenko, V. D. (2003). Synthesis of ZrO₂ and TiO₂ nanocrystalline powders by hydrothermal process. *Materials Science and Engineering: C*, 23, 1033-1038.
- Kim, C., Moon, B. K., Park, J., Choi, B., Seo, H. 2003. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant. *Journal of Crystal Growth* 257 (3-4), 309-315.
- Kim, G., Choi, W. 2010. Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (1-2), 77-83.
- Kim, K. D., Kim, H. T. 2002. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 207 (1-3), 263-269.
- Kim, K., Kim, H. (2002). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, 263-269.
- Kolenko, Y., Churagulov, B., Kunst, M., Mazerolles, L., & Colbeau-Justin, C. (2004). Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 51-58.
- Kondrakov, A. O., Ignatev, A. N., Lunin, V. V., Frimmel, F. H., Bräse, S., Horn, H. Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO₂ suspensions: An isotope labeling study. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Konovalova, T. A., Lawrence, J., Kispert, L. D. 2004. Generation of superoxide anion and most likely singlet oxygen in irradiated TiO₂ nanoparticles modified by carotenoids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (1), 1-8.
- Kubokawa, Y. and Anpo, M. 1985. Photocatalytic Reactions on Metal Oxides and Their Excited States. *Studies in Surface Science and Catalysis* 21 (C), 127-138.
- Kumar, S. G. and Devi, L. G. 2011. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry A* 115 (46), 13211-13241.
- Kumar, K., Keizer, K., & Burgraaf, A. (1994). Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 59-61.

- Kumar, K., Keizer, K., Burggraaf, A., Okubo, T., Nagamoto, H., & S.Morooka. (1992). Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. *Nature*, 358, 48-51.
- Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., Tournoux, M. 1989. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* 81 (1), 78-82.
- Lawless, D., Serpone, N., Meisel, D. 1991. Role of OH. radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study. *Journal of Physical Chemistry* 95 (13), 5166-5170.
- Lee, S. -, Ichinose, I., Kunitake, T. 1998. Molecular imprinting of azobenzene carboxylic acid on a TiO₂ ultrathin film by the surface sol-gel process. *Langmuir* 14 (10), 2857-2863.
- Legrand-Buscema, C., Malibert, C., Bach, S. 2002. Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films* 418 (2), 79-84.
- Li, X., Cubbage, J. W., Jenks, W. S. 2001. Variation in the chemistry of the TiO₂-mediated degradation of hydroxy- and methoxybenzenes: Electron transfer and HOads· initiated chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143 (1), 69-85.
- Li, X. and Jenks, W. S. 2000. Isotope studies of photocatalysis: Dual mechanisms in the conversion of anisole to phenol. *Journal of the American Chemical Society* 122 (48), 11864-11870.
- Li, X., Cubbage, J. W., Jenks, W. S. 1999. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway. *The Journal of organic chemistry* 64 (23), 8525-8536.
- Li, X., Cubbage, J. W., Tetzlaff, T. A., Jenks, W. S. 1999. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway. *The Journal of organic chemistry* 64 (23), 8509-8524.
- Li, Y., Lu, G., Li, S. 2001. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Applied Catalysis A: General* 214 (2), 179-185.
- Li, Y., Wen, B., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. 2012. Photocatalytic Degradation of Aromatic Pollutants: A Pivotal Role of Conduction Band Electron in Distribution of Hydroxylated Intermediates. *Environmental science & technology* 46 (9), 5093-5099.
- Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. 1988. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* 18 (4), 259-341.
- Llabres, i. X., Calza, P., Lamberti, C., Prestipino, C., Damin, A., Bordiga, S., Pelizzetti, E., Zecchina, A. 2003. Enhancement of the ETS-10 Titanosilicate Activity in the Shape-Selective Photocatalytic Degradation of Large Aromatic Molecules by Controlled Defect Production. *Journal of the American Chemical Society* 125 (8), 2264-2271.
- Lu, K., & Xu, Y. (2006). Effects of Polyoxometalate and Fluoride on Adsorption and Photocatalytic Degradation of Organic Dye X3B on TiO₂: The Difference in the Production of Reactive Species. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 6204-6212.
- Ma, X., Wang, S., Gong, J., Yang, X., Xu, G. 2004. A comparative study of supported TiO₂ catalysts and activity in ester exchange between dimethyl oxalate and phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222 (1-2), 183-187.

- McMurray, T. A., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., Winkelman, J. G. M., Eggins, B. R., McAdams, E. T. 2004. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. *Applied Catalysis A: General* 262 (1), 105-110.
- Macwan, D. P., Dave, P., Chaturvedi, S. 2011. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* 46 (11), 3669-3686.
- Manzini, I., Antonioli, G., Bersani, D., Lottici, P., Gnappi, G., & Montenero, A. (1995). X-ray absorption spectroscopy study of crystallization processes in sol-gel-derived TiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192-193, 519-523.
- Mao, L., Li, Q., Dang, H., Zhang, Z. 2005. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 40 (2), 201-208.
- Marci, G., Di Paola, A., García-López, E., Palmisano, L. 2007. Photocatalytic oxidation mechanism of benzonitrile in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Catalysis Today* 129 (1-2 SPEC. ISS.), 16-21.
- Martin, S. T., Herrmann, H., Choi, W., Hoffmann, M. R. 1994. Time-resolved microwave conductivity. Part 1. - TiO₂ photoreactivity and size quantization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (21), 3315-3322.
- Matijevic, M. B. (1977). Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 61, 302-311.
- Matthews, L., Avnir, D., Modestov, A., Sampath, S., Lev, O. 1997. The incorporation of titania into modified silicates for solar photodegradation of aqueous species. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1-3), 619-623.
- Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M. 1999. Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151 (1-2), 329-338.
- Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M. 1999. Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151 (1-2), 329-338.
- Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N., Hidaka, H. 1997. The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109 (2), 171-176.
- Mayo, M. C. (1991). Issues in the Processing of Bulk Nanocrystalline Ceramics for Structural Applications. *Materials Research Society*, 206, 545.
- Melendres, A. N. (1989). Raman spectroscopy of nanophase TiO₂. *Journal of Materials Research*, 4, 1246 - 1250.
- Micic, O. I., Zhang, Y., Cromack, K. R., Trifunac, A. D., Thurnauer, M. C. 1993. Trapped holes on TiO₂ colloids studied by electron paramagnetic resonance. *Journal of Physical Chemistry* 97 (28), 7277-7283.

- Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Pelizzetti, E. 2000. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide-Fluoride System. *Langmuir* 16 (6), 2632-2641.
- Muggli, D. S. and Ding, L. 2001. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (3), 181-194.
- Murakami, Y., Endo, K., Ohta, I., Nosaka, A. Y., Nosaka, Y. 2007. Can OH radicals diffuse from the UV-irradiated photocatalytic TiO₂ surfaces? Laser-induced-fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (30), 11339-11346.
- Muryn, C. A., Hardman, P. J., Crouch, J. J., Raiker, G. N., Thornton, G., Law, D. S. L. 1991. Step and point defect effects on TiO₂(100) reactivity. *Surface Science* 251-252 (C), 747-752.
- Naito, K., Tachikawa, T., Fujitsuka, M., Majima, T. 2008. Real-time single-molecule imaging of the spatial and temporal distribution of reactive oxygen species with fluorescent probes: Applications to TiO₂ photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C* 112 (4), 1048-1059.
- Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., Takeuchi, K. 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161 (1-2), 205-212.
- Nakamura, R. and Nakato, Y. 2004. Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements. *Journal of the American Chemical Society* 126 (4), 1290-1298.
- Nishizawa, Y. A. (1985). The crystallization of anatase and the conversion to bronze-type TiO₂ under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 56, 158-165.
- Nosaka, Y., Daimon, T., Nosaka, A. Y., Murakami, Y. 2004. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (11), 2917-2918.
- Oh, Y., Li, X., Cubbage, J. W., Jenks, W. S. 2004. Mechanisms of catalyst action in the TiO₂-mediated photocatalytic degradation and cis-trans isomerization of maleic and fumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2), 105-114.
- Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., Abe, R. 2010. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3), 179-182.
- Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., Abe, R. 2010. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3), 179-182.
- Oros-Ruiz, S., Gómez, R., López, R., Hernández-Gordillo, A., Pedraza-Avella, J. A., Moctezuma, E., Pérez, E. 2012. Photocatalytic reduction of methyl orange on Au/TiO₂ semiconductors. *Catalysis Communications* 21, 72-76.
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R., & Searson, P. (2003). The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1734-1738.

- Ovenstone, K. Y. (1999). Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination. *American Chemical Society*, 11 (10), 2770–2774.
- Pan, J. H. and Lee, W. I. 2006. Preparation of Highly Ordered Cubic Mesoporous WO₃/TiO₂ Films and Their Photocatalytic Properties. *Chemistry of Materials* 18 (3), 847-853.
- Park, H. and Choi, W. 2004. Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (13), 4086-4093.
- Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L., Heller, A. 1995. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Journal of Materials Research* 10 (11), 2842-2848.
- Pelizzetti, E. and Minero, C. 1993. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochimica Acta* 38 (1), 47-55.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O., Tosato, M. L. 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science and Technology* 24 (10), 1559-1565.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Tosato, M. L., Pramauro, E., Zerbinati, O. 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental science & technology* 24 (10), 1559-1565.
- Peller, J., Wiest, O., Kamat, P. V. 2003. Mechanism of Hydroxyl Radical-Induced Breakdown of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D). *Chemistry - A European Journal* 9 (21), 5379-5387.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., Esplugas, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (4), 219-256.
- Pignatello, J. J. and Sun, Y. 1995. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water research* 29 (8), 1837-1844.
- Prado, J., Arantegui, J., Chamarro, E., Esplugas, S. 1994. Degradation of 2,4-D By Ozone And Light. *Ozone: Science & Engineering* 16 (3), 235-245.
- Pramauro, E., Vincenti, M., Augugliaro, V., Palmisano, L. 1993. Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environmental Science and Technology* 27 (9), 1790-1795.
- Prieto-Mahaney, O., Murakami, N., Abe, R., Ohtani, B. 2009. Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders. *Chemistry Letters* 38 (3), 238-239.
- Ranchella, M., Rol, C., Sebastiani, G. V. 2000. Some evidence in favour of an electron transfer mechanism in the TiO₂ photosensitized oxidation of benzyl derivatives in aqueous media. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* (2), 311-315.
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., Sanz García J.M. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales.

Romero, V., González, O., Bayarri, B., Marco, P., Giménez, J., Esplugas, S. 2015. Performance of different advanced oxidation technologies for the abatement of the beta-blocker metoprolol. *Catalysis Today* 240, Part A, 86-92.

Rooymans, J. (1972). *Preparative methods in solid state chemistry*. (P. Hagenmuller, Ed.) New York: Academic Press.

Russell, G. A. 1957. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. *Journal of the American Chemical Society* 79 (14), 3871-3877.

Ryu, J. and Choi, W. 2008. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application. *Environmental Science and Technology* 42 (1), 294-300.

Salvador, P. 2007. On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO₂ aqueous suspensions: A revision in the light of the electronic structure of adsorbed water. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (45), 17038-17043.

Sanjinés, R., Tang, H., Berger, H., Gozzo, F., Margaritondo, G., Lévy, F. 1994. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. *Journal of Applied Physics* 75 (6), 2945-2951.

Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., Catlow, C. R., Powell, M. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A. A. 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 117 (9), 798-801.

Schindler, K. - and Kunst, M. 1990. Charge-carrier dynamics in TiO₂ powders. *Journal of Physical Chemistry* 94 (21), 8222-8226.

Scolan, E. and Sanchez, C. 1998. Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. *Chemistry of Materials* 10 (10), 3217-3223.

Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H. 1995. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 85 (3), 247-255.

Su, C., Tseng, C. -, Chen, L. -, You, B. -, Hsu, B. -, Chen, S. -. 2006. Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Thin Solid Films* 498 (1-2), 259-265.

Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P. V. 2001. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? *Journal of Physical Chemistry B* 105 (46), 11439-11446.

Sun, W., Zhang, S., Liu, Z., Wang, C., Mao, Z. 2008. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (4), 1112-1117.

Takeda, N., Ohtani, M., Torimoto, T., Kuwabata, S., Yoneyama, H. 1997. Evaluation of Diffusibility of Adsorbed Propionaldehyde on Titanium Dioxide-Loaded Adsorbent Photocatalyst Films from Its Photodecomposition Rate. *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (14), 2644-2649.

- Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S., Yoneyama, H. 1995. Effect of Inert Supports for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde. *The Journal of physical chemistry* 99 (24), 9986-9991.
- Tanaka, K., Abe, K., Sheng, C. Y., Hisanaga, T. 1992. Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. *Environmental science & technology* 26 (12), 2534-2536.
- Thiebaud, J., Thévenet, F., Fittschen, C. 2010. OH Radicals and H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near to TiO₂ Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (7), 3082-3088.
- Thompson, T. L. and Yates Jr., J. T. 2006. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical reviews* 106 (10), 4428-4453.
- Thurnauer, M. C., Rajh, T., Tiede, D. M. 1997. Surface Modification of TiO₂: Correlation between Structure, Charge Separation and Reduction Properties. *Acta Chemica Scandinavica* 51, 610-618.
- Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., Yoneyama, H. 1996. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide. *Environmental science & technology* 30 (4), 1275-1281.
- Trillas, M., Peral, J., Domènech, X. 1995. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂. *Applied Catalysis B, Environmental* 5 (4), 377-387.
- Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M., Inagaki, M. 2002. Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity. *Journal of Materials Chemistry* 12 (5), 1391-1396.
- Uchida, H., Katoh, S., Watanabe, M. 1998. Photocatalytic degradation of trichlorobenzene using immobilized TiO₂ films containing poly(tetrafluoroethylene) and platinum metal catalyst. *Electrochimica Acta* 43 (14-15), 2111-2116.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Murugesan, V. 2007. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. *Materials Chemistry and Physics* 104 (2-3), 454-459.
- Wang, G. 2007. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 274 (1-2), 185-191.
- Wang, C., Ying, J. (1999). Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 11, 3113-3120.
- Warman, J. M., De Haas, M. P., Pichat, P., Serpone, N. 1991. Effect of isopropyl alcohol on the surface localization and recombination of conduction-band electrons in Degussa P25 TiO₂. A pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity study. *Journal of Physical Chemistry* 95 (22), 8858-8861.
- Wen, C., Jiang, H., Qiao, S., Yang, H., Lu, G., & . (2011). Synthesis of high-reactive facets dominated anatase TiO₂. *Journal of Materials Chemical*, 21, 7052-7061.
- Yang, H., Sun, C., Qiao, S., Zou, J., Liu, G., Smith, S. C., . . . Lu, G. (2008). Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453, 638-641.

Yang, J., Mei, S., & Ferreira, J. (2000). Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Peptization and Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1361–1368.

Yanagisawa Y. Yamamoto, O. F. (1998). Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Research*, 13, 825-829.

Yanagisawa, J. O. (1999). Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *J. Phys. Chem. B*, 103, 7781–7787.

Yanagisawa, T. Y. (1998). Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Research*, 13, 825 - 829.

Yasomanee, J. P. and Bandara, J. 2008. Multi-electron storage of photoenergy using Cu₂O–TiO₂ thin film photocatalyst. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (3), 348-352.

Yin, S., Inoue, Y., Uchida, S., Fujishiro, Y., & Sato, T. (1998). Crystallization of titania in liquid media and photochemical properties of crystallized titania. *Journal of Materials Research*, 13, 844-847.

Yoneyama, H., Haga, S., Yamanaka, S. 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay. *Journal of physical chemistry* 93 (12), 4833-4837.

Yu, J. C., Wu, L., Lin, J., Li, P., Li, Q. 2003. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of nanosized CdS-sensitized TiO₂ crystalline photocatalyst. *Chemical Communications* 9 (13), 1552-1553.

Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Yu, J. C., Ho, W. 2003. The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition. *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (50), 13871-13879.

Yu, J. C., Zhang, L., Yu, J. 2002. Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* 14 (11), 4647-4653.

Yu, J. C., Lin, J., Lo, D., Lam, S. K. 2000. Influence of Thermal Treatment on the Adsorption of Oxygen and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Langmuir* 16 (18), 7304-7308.

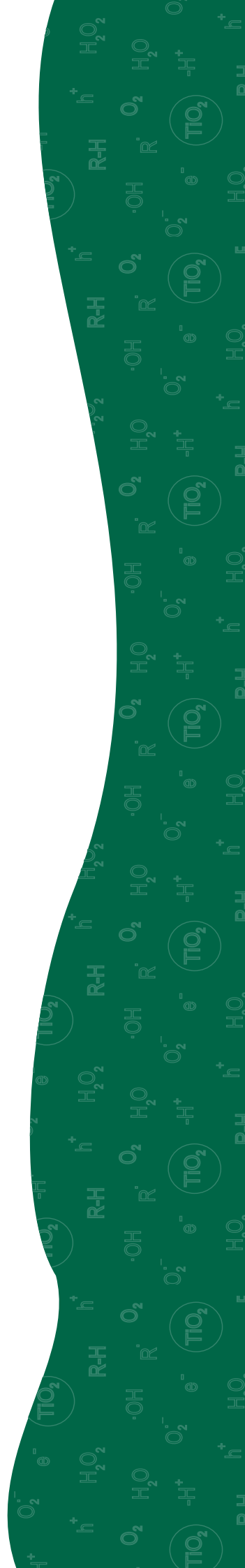
Zhang, J. F. (1999). Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *American Mineralogist*, 84, 528.

Zhang, H., Chen, G., Bahnemann, D. W. 2009. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry* 19 (29), 5089-5121.

Zhang, P., Yin, S., Sato, T. 2009. Synthesis of high-activity TiO₂ photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (1–2), 118-122.

Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R., Ying, J. Y. 1998. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (52), 10871-10878.

CAPÍTULO 2: MATERIAL Y MÉTODOS



2 MATERIAL Y MÉTODOS.

2.1 Reactivos

Síntesis

Para la síntesis de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos:

Etanol $\geq 99,5\%$ Panreac
Isopropanol (2-Propanol) 99,8% Panreac
Tetraisobutóxido de titanio 97% Aldrich
Ácido Sulfúrico 96% Panreac
Ácido cítrico 99,8% Panreac
Ácido nítrico 65% Panreac
Ácido acético glacial 99,5% Panreac
Ácido hexacloroplatínico 37.50% Pt Sigma-Aldrich
Agua

El agua que se usó a escala de laboratorio para todas las disoluciones es agua destilada de calidad o de grado milliQ con un valor de resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C , que ha sido obtenida a partir de un equipo de destilación Integral Millipore provisto de una unidad absorbente de materia orgánica basado en filtro de carbón activado en una columna de relleno, y de eliminación de microorganismos mediante la aplicación de radiación ultravioleta de 254 nm. El agua así obtenida se hace pasar por un filtro en la línea de dispensación de $0.22\mu\text{m}$.

Fotocatalizadores comerciales

Evonik Aeroxide P25

Kronos VLP 7000

Contaminantes

Fenol $\geq 99.0\%$ Sigma-Aldrich
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético 97% Sigma-Aldrich
Ácido fórmico 99% Panreac
Naranja de metilo 85% Sigma-Aldrich
Resorcinol 98% Sigma-Aldrich

Bisfenol A 99% Sigma-Aldrich

Imazalil pestanal 99%

Pirimetanil Bayer 99%

Triadimenol Basf 97%

Oxidantes

Peróxido de hidrógeno 35% Scharlau

Persodisulfato sódico 98% Panreac

Secuestrantes

Metanol 99% Panreac

Isopropanol 99% Panreac

Yoduro potásico 99,5% Panreac

Ácido oxálico 99% Sigma-Aldrich

Las bacterias luminiscentes utilizadas en los ensayos de inhibición de bioluminiscencia, en los estudios de toxicidad, pertenecen a la especie marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, suministrado por ABOATOX. Estos organismos se encuentran en forma de reactivos comerciales lipofilizados, siendo conservadas en un congelador a una temperatura -18°C. Según la hoja informativa B006 1/92 ZH 1/346 de la Asociación Profesional de la Industria Química, *Vibrio fischeri* está considerada como inocua tanto para los animales como para los seres humanos.

2.2 Materiales para la síntesis

Reactor Hidrotermal

En la síntesis del catalizador “HT” se ha utilizado un reactor para tratamiento hidrotermal especial (Figura 2.1). Este reactor está formado por un vaso de teflón, con tapa del mismo material, que es introducido en un cilindro de acero y se cierra con una tapa, también de acero, que permite un cierre hermético del sistema a través de una rosca. Se ha estimado que la presión generada, para un volumen de 150mL, es de unos 198,48 kPa *Hidalgo et al. (2007)*.



Figura 2.1 Reactor hidrotermal

Reactor de fotodeposición

La fotodeposición de platino se ha realizado con el reactor fotoquímico mostrado en la Figura 2.2. que consiste en un reactor con camisa de cuarzo donde se sitúa la lámpara de UV de Hg de 400 W de potencia. Esta es constituido por una entrada y salida de gases así como de agua de refrigeración.

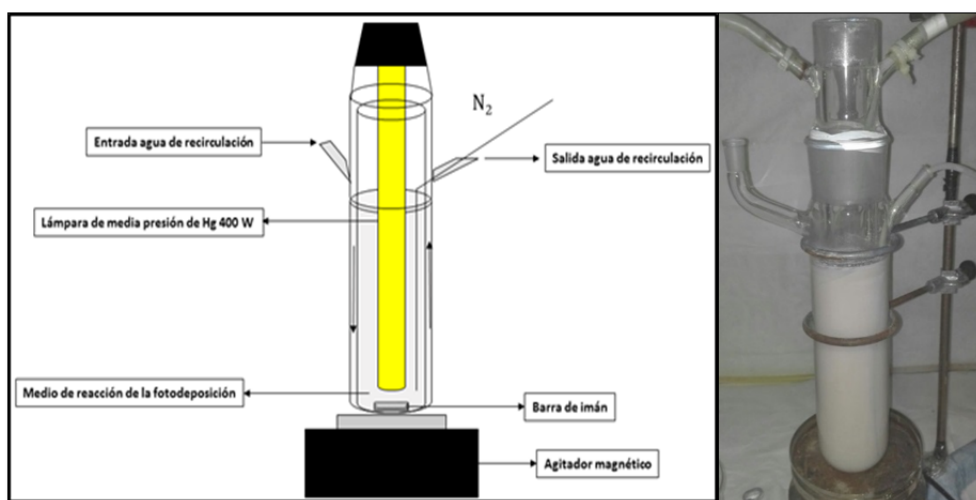


Figura 2.2. Reactor fotoquímico utilizado para la fotodeposición de platino sobre TiO_2

2.3 Técnicas de caracterización

En este apartado del trabajo, se describirán las técnicas y equipos empleados para la caracterización de los fotocatalizadores.

2.3.1 Medidas de superficie específica (BET).

Para la determinación del área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) *Lowell y Shields (1984)* de los fotocatalizadores se ha utilizado un analizador Micromeritics modelo Gemini III (Figura 2.3.). Estos datos de área superficial se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77,35 K), y se calculan asumiendo una sección de cruce de 0,162 nm² para la molécula de nitrógeno. Las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a las medidas a 150 °C durante 90 minutos, bajo vacío en corriente de N₂ seco.



Figura 2.3. Equipo de determinación del área superficial específica Micromeritics Gemini III.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

El análisis de la estructura cristalina se ha llevado a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo. Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro DRX Bruker D8 Advance, con una fuente de radiación $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda=1.5406$ nm) con filtro de Ni y monocromador de grafito, a 1.6 kW (40 kV, 40 mA) (Figura 2.4).

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se llevó a cabo mediante las fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard Data Cards). Además, el tamaño de cristal de las muestras se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar el tamaño del cristal. Los picos se ajustaron a una función Voigt y se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$D=(\lambda \cdot 180)/(\pi \cdot \cos\theta \cdot L) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Siendo L el ancho de pico a media altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X y θ el ángulo de difracción.

Finalmente, la fracciones Anatasa-Rutilo fueron calculadas teniendo en cuenta las intensidades de los picos de difracción relativas a los planos cristalinos de anatasa y rutilo (1 0 1) y (1 1 1), respectivamente.



Figura 2.4. Difractómetro DRX Bruker D8 Advance.

2.3.3 Espectroscopía UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5 equipado con una esfera integradora y usando Poli-Tetra-Flúor-Etileno (PTFE, Teflón) como referencia (Figura 2.5).

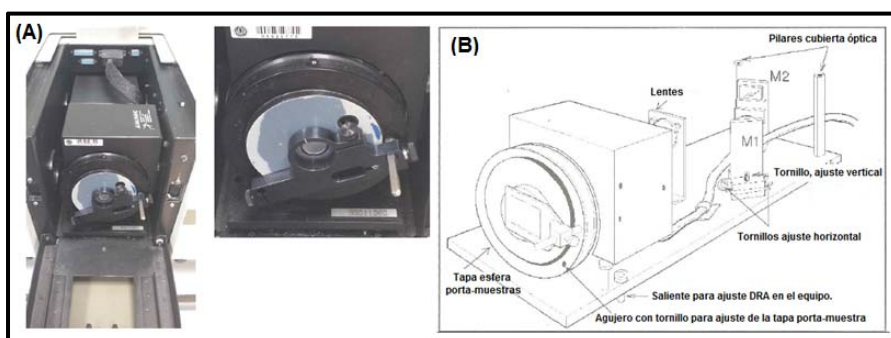




Figura 2.5. a) Esfera integradora y b) material de referencia de PTFE y porta-muestras utilizado para las medidas de DRS

El procedimiento de medida es sencillo, desde el programa de adquisición de datos, se selecciona la modalidad de reflectancia y se hace un cero de señal que consiste en tomar la medida sin colocar nada en el puerto de muestras (Figura 2.5.a). Una vez obtenido el cero se coloca la pieza con la referencia (Figura 2.5.b) y se obtiene la línea base. Finalmente, se coloca la muestra en su porta-muestra (Figura 2.5.b) y se coloca en la posición adecuada dentro del dispositivo (Figura 2.5, puerto de muestras), y se obtiene el espectro de reflectancia difusa.

Las medidas de reflectancia difusa se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk ($f_{K-M}(R'_\infty)$) *Kubelka y Munk (1931)*, que relaciona el porcentaje de reflectancia del material (R), con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s):

$$f_{K-M}(R'_\infty) = (1-R)^2 / 2R = \alpha/s \quad \text{Ecuación 2.2}$$

A partir de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk *Wendlandt y Hecht (1966)*, se ha calculado el ancho de la banda de energías prohibidas (band gap) de todas las muestras mediante el método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas *Tandon y Gupta (1970)*, por representación de la función $\left[f_{K-M}(R'_\infty) \cdot E \right]^{1/2}$ vs. E ($h\nu$, energía de la radiación). La extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada nula da una estimación del valor del ancho

de la banda de energía prohibida. En la figura 2.6 se muestra a modo de ejemplo, el caso de un semiconductor con transición indirecta.

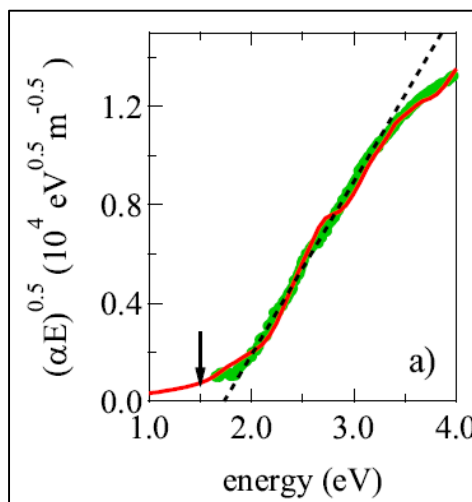


Figura 2.6. Tauc plot ejemplo de transición indirecta.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El equipo de microscopía electrónica de transición utilizado fue el STEM de Carl Zeiss, Modelo EM 910 (Figura 2.7). Este microscopio está equipado con una entrada en el receptáculo superior y un sistema de bombeo de iones, el cual opera con un voltaje de aceleración de 200 kV y logra una resolución estructural nominal de 0,21 nm. La preparación de los polvos de fotocatalizador para la observación a través de este método consistió en la dispersión en etanol por ultrasonido y su posterior deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito, las cuales se dejan secar a 323 K durante 5 minutos. Mediante esta técnica se observa la microestructura de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros.



Figura 2.7. Microscopio de Transmisión Electrónica.

2.3.5 Microscopía electrónica de Barrido con sonda (EDAX)

Para los análisis de la composición de los catalizadores se ha utilizado un Microscopio de Barrido Electrónico ambiental con microsonda de análisis EDAX (detector de energías de rayos X dispersivos). En la Figura 2.8, se muestra una imagen del SEM Hitachi TM3030 de sobremesa y la unidad de la microsonda analítica EDAX utilizado.



Figura 2.8. Izquierda: Equipo SEM Ambiental, Derecha superior: Módulos de la sonda QUANTAX (EDX) y portátil, Debajo centro y derecha: Detectores de silicio para rayos X dispersivos.

2.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro FT-IR Thermo modelo Nicolet iS10 con detector DTGS (Figura 2.9). La región del espectro estudiada ha sido fundamentalmente entre 1000 y 4000 cm^{-1} , a 4 cm^{-1} con una resolución de 32 barridos y un espejo con velocidad de $0,6329\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Los estudios han sido realizados colocando las muestras de fotocatalizador seco entre dos ventanas de CaF_2 para la obtención de los espectros de transmisión en el infrarrojo. El espectro del agua se sustrae de todos los espectros y, a efectos comparativos, se toma en las mismas condiciones el espectro de transmisión de la sustancia pura como referencia.



Figura 2.9. Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR Thermo modelo Nicolet iS10)

Caracterización de los grupos hidroxilos superficiales.

En la Figura 2.10, se muestran las señales atribuibles a la interacción de los grupos hidroxilos superficiales y el agua en la superficie de un fotocatalizador basado en TiO_2 . La intensidad de estas señales dependerá de las fases cristalinas predominantes y de la presencia de sustancias químicas que actúen como modificadores superficiales del propio semiconductor.

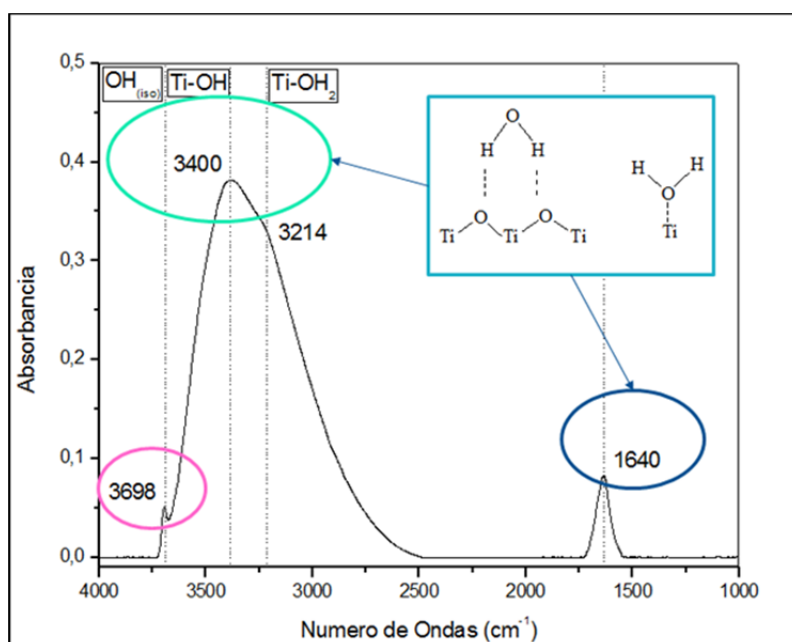


Figura 2.10. Posición de las señales FTIR de las interacciones de los grupos hidroxilos superficiales y las moléculas de agua en el TiO_2 .

La señal a 3698 cm^{-1} se atribuye a los denominados grupos hidroxilos aislados, la señal con máximo a 3400 cm^{-1} se atribuye a la interacción de átomos de titanio con grupos hidroxilos vecinos o agrupados, las señales centradas a 3214 y a 1640 cm^{-1} se asignan a la interacción de los átomos de titanio con moléculas de agua, la primera a través de puentes de hidrógeno con los oxígenos de la red cristalina superficial del TiO_2 (oxígenos puente o “*bridging*”); mientras que la segunda señal hace referencia a la interacción directa del agua mediante su átomo de oxígeno enlazado a un átomo de titanio. Este tipo de interacciones se asocia con la faceta 101 del semiconductor y, cuando la molécula de agua interacciona directamente con un átomo de titanio a través de su átomo de oxígeno, se cree que lo hace con un átomo de titanio tipo Ti^{4+} Busca *et al.* (1985); Morterra (1988). La presencia de los grupos hidroxilos aislados es reconocida por muchos autores como asociada a la faceta 001 de los cristales de anatasa, y a la presencia de defectos superficiales que se correlacionan con vacantes de oxígeno Arrouvel *et al* (2004); Munuera *et al* (1972); Araña *et al* (2010). Estos grupos hidroxilos aislados juegan un papel importante en la Fotocatálisis Heterogénea, y muchos autores sugieren que se forman, en la faceta 001, por el proceso de adsorción de agua, en esta superficie expuesta, debido al carácter disociativo que tiene esta adsorción Vittadini *et al.* (1984). En la Figura 2.11 se simula esta ruptura disociativa en la

superficie 001 de la anatasa. Las estructuras se han simulado con ayuda del software gratuito AccelrysDraw 4.2.

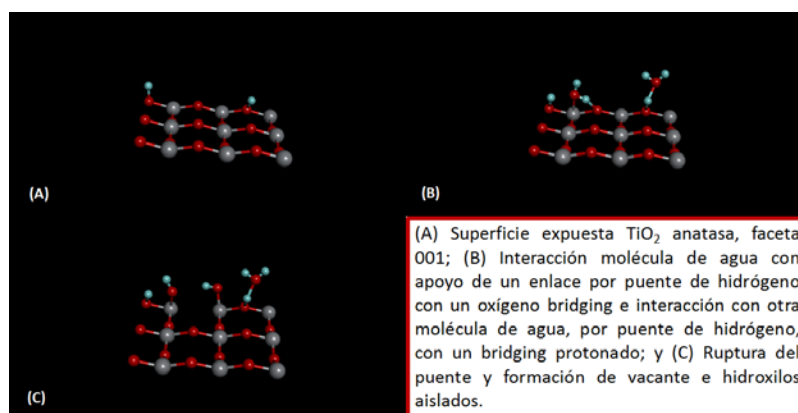


Figura 2.11. Interacción de la molécula de agua con los oxígenos bridging protonados, generación de los grupos hidroxilos aislados, OH_{iso} .

2.3.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El equipo utilizado es Leybold Heraeus LHS-10 provisto de un analizador de electrones hemisférico (EA-200 MCD) equipado con un cañón de rayos X con ánodo dual de aluminio y magnesio, y dotado de precámara de preparación (150 °C, < 210-8 Torr) y cañón de iones para desbastado superficial. Las señales que se obtienen se recogen en un ordenador Hewlett-Packard modelo 1000E. Las muestras se prepararon en un portamuestras plano de superficie 6x12 mm, manteniéndolas en la cámara de análisis a una presión residual de 10^{-9} Torr para evitar la adsorción de agua en el sólido y evaluar así solo el oxígeno contenido en la muestra estudiada.

La energía del analizador se mantuvo en el modo de energía constante a 50 eV, y como fuente de excitación se empleó la $K\alpha$ del aluminio ($h\nu = 1253.6$ eV) en 120 W y 30 mA. Como referencia interna se utilizó la señal del carbono 1s (284.6 eV) de impurezas presentes. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición superficial de los materiales que se estudian, así como de los estados de oxidación de los elementos que los componen.

2.3.8 Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Las medidas de resonancia paramagnética electrónica se realizaron utilizando un equipo X-band ($\nu \approx 9.42$ GHz) Bruker ER-200D equipado con un criostato ESR 900 cryostat para medidas a baja temperatura. Las muestras fueron enfriadas a 10K. Se adquiriendo los datos simultáneamente a la iluminación continua con luz UV/VIS usando una lámpara halógena de 360 w de potencia equipada con un filtro de agua para eliminar la radiación infraroja. Alternativamente se utilize una lámpara con luz visible que emite luz LED con un máximo a 445 nm con el corte de emisión a 420 nm. Las muestras no fueron sometidas a ningún tratamiento adicional previamente a su medida.

2.4 Estudios de fotoactividad

2.4.1 Estudios de adsorción

Los estudios de adsorción de los contaminantes sobre los fotocatalizadores fueron llevados a cabo en oscuridad y bajo agitación (750 rpm) en un reactor cilíndrico de vidrio borosilicato. En todos los estudios de adsorción se usó una concentración de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de fotocatalizador y concentraciones variables de contaminante. El pH fue ajustado previamente a pH 5 en el caso de las isothermas de adsorción. Se tomaron las correspondientes alícuotas al cabo de 60 min, superior al mínimo requerido para el equilibrio (normalmente establecido para muchos autores en 30 min) *Kusvuran (2005)*; *Matos et al. (1998)* y filtradas a través de un filtro de jeringa de 0.45 μm . Las concentraciones de sustrato en el equilibrio se determinan por HPLC en las mismas condiciones que en los estudios de cinética.

2.4.2 Protocolo de degradación en reactores de laboratorio.

Previo al comienzo de los ensayos fotocatalíticos se ajusta el pH de la suspensión en presencia del contaminante, en función de cada caso. Para ello, se usa un pH-metro Crison modelo BASIC 20 y disoluciones de hidróxido sódico y ácido

sulfúrico. Los reactores utilizados bajo radiación artificial o solar son de vidrio borosilicato de 250 mL de capacidad.

Antes de comenzar la reacción de fotocatalisis, la suspensión con el pH ajustado se mantiene en oscuridad durante 30 min para garantizar que se consigue la condición de equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Las reacciones requieren una agitación continua a 700 rpm. Cuando se adiciona aire a la reacción se realiza mediante un burbujeo de aire suministrado por un compresor capaz de producir un flujo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ que se mantienen durante todo el proceso.

Se realizan extracciones muestrales a intervalos de tiempo prefijado. El intervalo de muestreo viene determinado por la concentración inicial de contaminante y la cinética de la fotodegradación y las muestras son extraídas por medio de una jeringa e inmediatamente filtradas con filtros de jeringa Millipore de $0.45 \mu\text{m}$ de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el análisis posterior de las muestras. En la Figura 2.12. se muestra el esquema del diseño experimental realizado a escala de laboratorio.

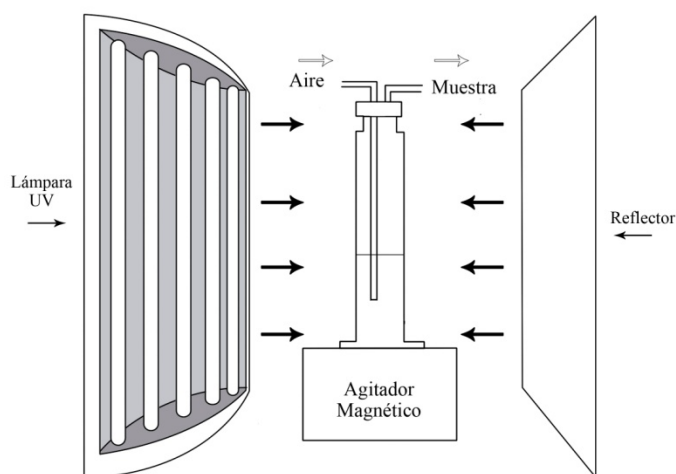


Figura 2.12. Esquema de reactor e iluminación para reacciones con el catalizador en suspensión

La iluminación se ha realizado mediante un sistema de lámparas de la marca Philips, modelo SOLARIUM HB175. Estos sistemas están equipados con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno. En el sistema, se utiliza una lámpara y un reflector diédrico situado en la parte trasera, equidistante con el fotorreactor y la lámpara. Este colector garantiza un mayor aprovechamiento de los fotones reflejados y asegura un aumento de la eficiencia cuántica de la radiación.

El espectro de irradiancia de la lámpara se muestra en la Figura 2.13. Como vemos emite principalmente entre 300 y 400 nm con un máximo en 365 nm, la irradiancia determinada con un espectrorradiómetro de la casa Ocean Optics concretamente el HR2000+ dio una potencia de $9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ en el centro del reactor.

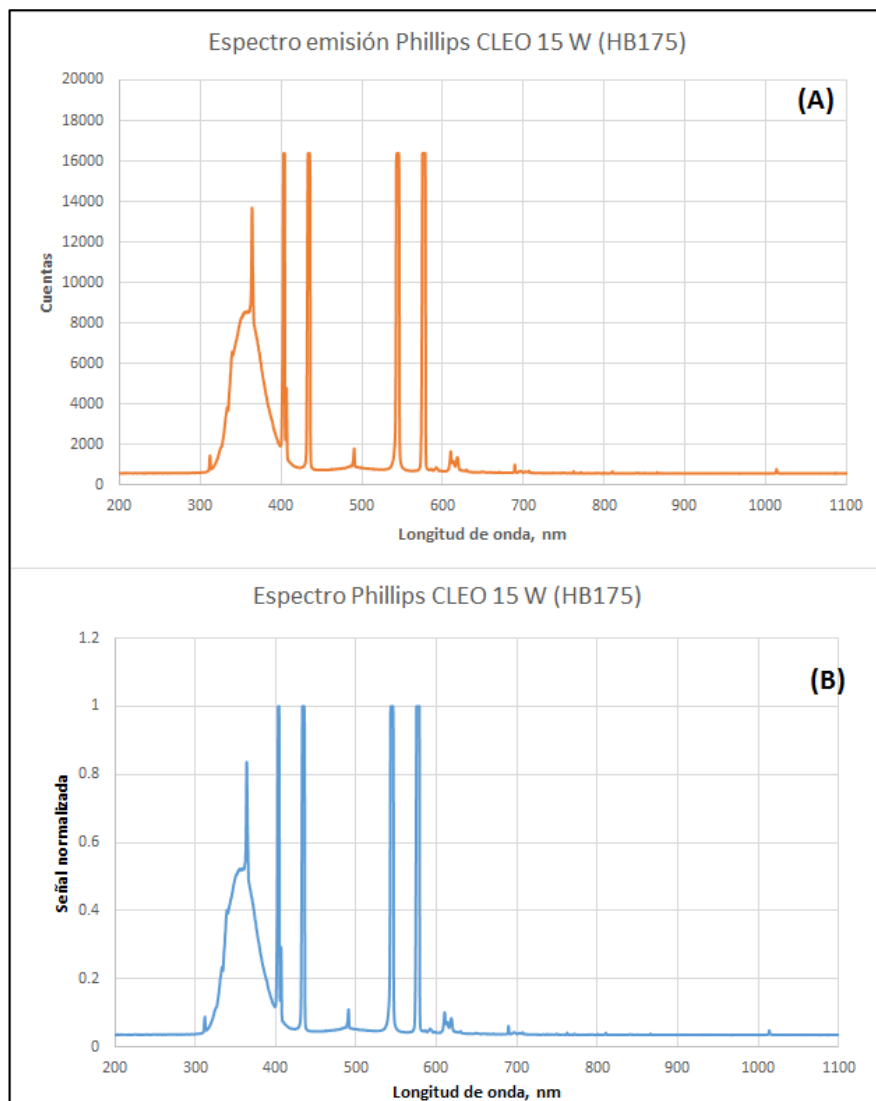


Figura 2.13. Espectro de absorción de la lámpara Philips modelo Solarium HB175

2.4.3 Planta Piloto Solar

La Planta Piloto Solar utilizada en este trabajo de Tesis Doctoral es un SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25 (Figura 2.15). La planta dispone de un fotorreactor de 0.25 m^2 formado por 4 tubos de borosilicato de 32 mm de diámetro, 1.4 mm de espesor y 750 mm de largo con sus respectivos espejos de CPC de aluminio

anodizado. El fotorreactor está ubicado con la inclinación coincidente con la latitud geográfica del lugar con objeto de que reciba un máximo de incidencia de rayos perpendiculares. En nuestro caso la planta está inclinada unos 28° con respecto a la horizontal, y orientada al sur. Aunque la geometría del fotorreactor induciría a pensar en un modelo de flujo tipo flujo en pistón, el hecho de la continua recirculación lo convierte en Fotorreactor Discontinuo de Mezcla Completa. El parámetro a valorar en los experimentos realizados a esta escala sería el tiempo de permanencia en el fotorreactor solar. Como este tiempo depende de los períodos de insolación, el parámetro es mejor transformarlo en Energía Radiante Acumulada.

Los 4 tubos están conectados en serie mediante codos y en flujo paralelo. El volumen irradiado es de 1.8L. El volumen de trabajo es de 5 L. El líquido a tratar se aloja en un tanque de polipropileno (PP) de 7 L que actúa como tanque agitado continuo. La Planta presenta una bomba impulsora de arrastre electromagnético PANWORLD 5PX-D conectada a 12V DC y 7.5 W con un caudal máximo de $480 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal de trabajo entre 300 y $400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Todas las tuberías, codos y válvulas son también de PP. Asimismo, la planta dispone de electrodos de medición de pH, de oxígeno disuelto y de potencial redox. Consta de un radiómetro UV ACADUS 85-PLS acoplado con la planta y montado a la misma inclinación que el fotorreactor. El radiómetro consta de un sensor ultravioleta montado sobre una pieza de teflón (fotodiodo de Si de espectrometría de precisión, con filtro de banda ancha con pico de medición a 330 nm, y con un rango de respuesta entre 290 y 370 nm). La radiación instantánea UV se mide en unidades de potencia por unidad de superficie ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) y se integra automáticamente por el LS-3200 para indicar la energía total acumulada recibida por la superficie iluminada del fotorreactor (0.25 m^2) en $\text{W}\cdot\text{h}$. En la se muestran los datos de irradiancia instantánea y acumulada obtenidos en un día soleado de mayo de 2012 (Figura 2.14).

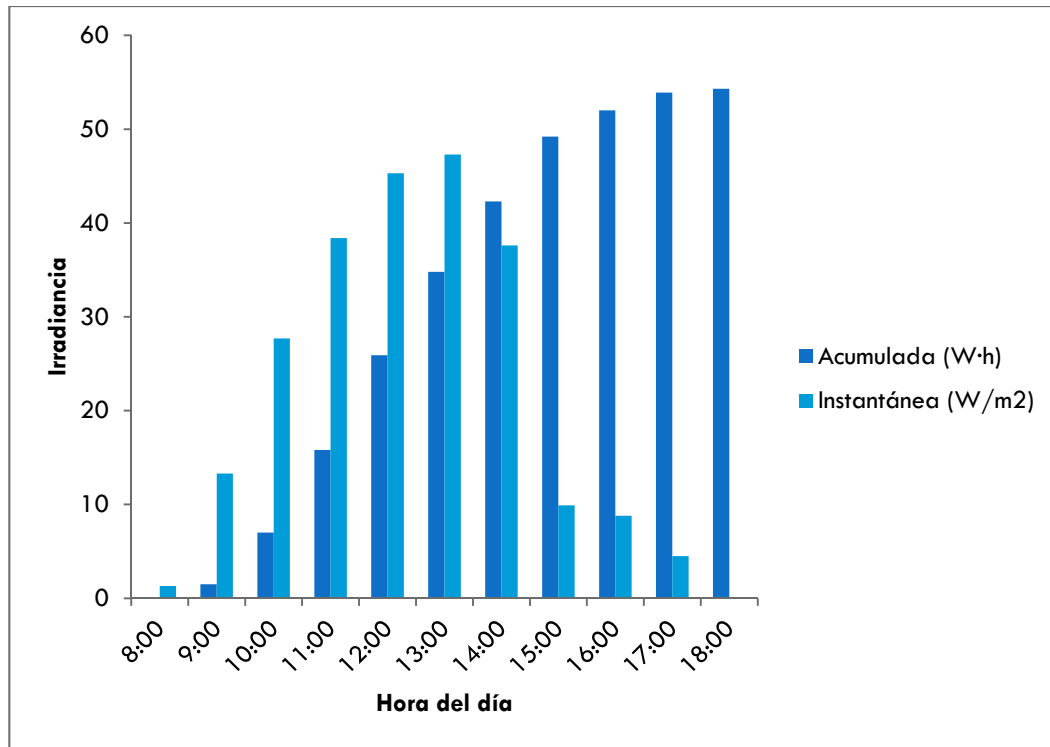


Figura 2.14. Evolución de la irradiancia a lo largo del día y energía acumulada.

La relación entre el tiempo de reacción (t), el volumen total del reactor (V), el valor promedio del flujo de irradiancia instantánea ($\bar{\Phi}_{i,UV}$), la superficie del colector (A) y la energía acumulada $E(t)$ es la siguiente:

$$E(t) = E(t_0) + \Delta t \cdot \bar{\Phi}_{i,UV} \frac{A}{V} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

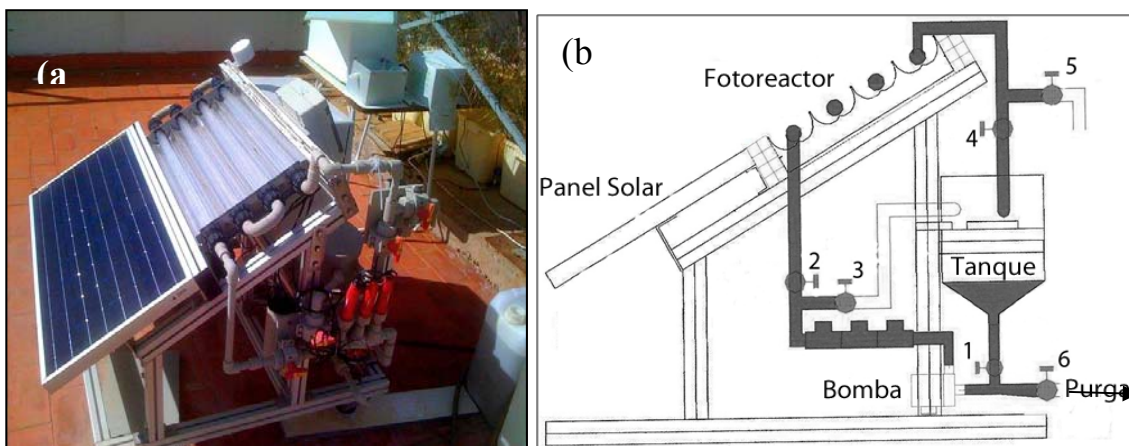


Figura 2.15. (a) Fotografía y (b) esquema hidráulico del modulo fotorreactor solar CPC con las válvulas (1, 2, 3, 4, 5 y 6) usado a escala de Planta Piloto Solar.

En la figura 2.16 se compara el espectro solar normalizado con el las de las lámparas, también normalizado, utilizadas en el laboratorio. La irradiancia de las lámparas es 90 W m^{-2} entre 300 y 400 nm mientras que la máxima obtenida bajo radiación solar es $47,3 \text{ Wm}^{-2}$ en el mismo intervalo de longitud de onda.

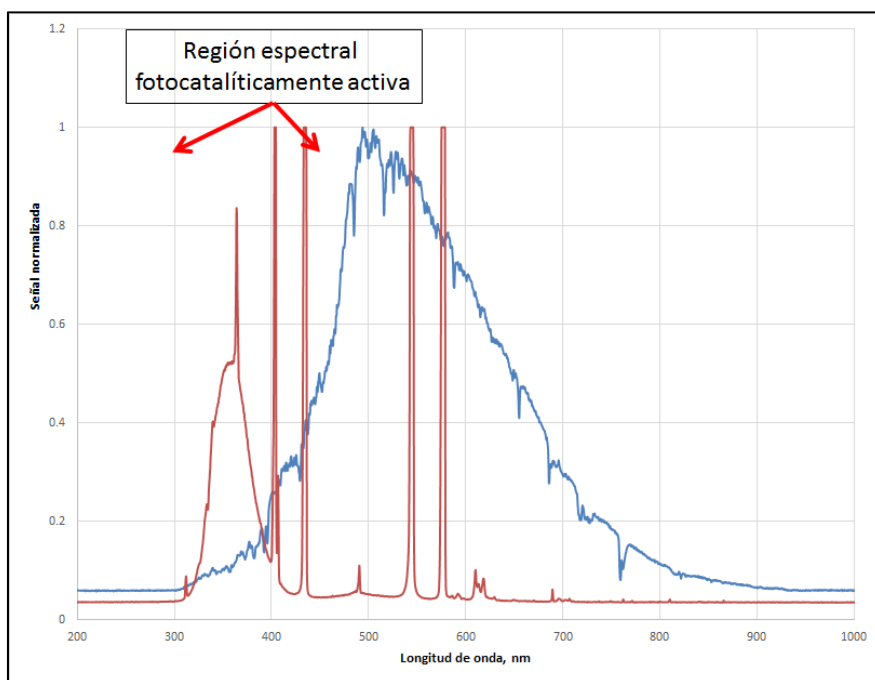


Figura 2.16. Señales normalizadas para el espectro solar y las lámparas.

2.4.4 Protocolo de trabajo en planta piloto

En los experimentos a escala de Planta Piloto Solar, en primer lugar se ha preparado una disolución de 5 litros del contaminante con el fotocatalizador en un recipiente y luego se añade esta disolución al tanque. Después se pone la mezcla en circulación dentro el sistema del fotorreactor durante 30 minutos para asegurar el óptimo de adsorción sobre el fotocatalizador, al tiempo que que los colectores permanecen cubiertos con una plancha plástica. Cuando pasan los 30 min, se retira la cubierta plástica y se toman las muestras a intervalos de tiempo predeterminado, registrándose el valor de la energía acumulada correspondiente, a ese instante. Las muestras se extraen por medio de una jeringa, e inmediatamente se filtran con filtros de jeringa Millipore de PTFE $0.45 \mu\text{m}$ de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el análisis posterior de las muestras.

2.4.5 Determinación del tamaño de agregados

Se utilizó el procedimiento basado en la dispersión de la radiación de un láser al incidir sobre una suspensión de la muestra en agua ultrapura. El equipamiento utilizado para las mencionadas medidas fue un analizador de tamaño de partícula modelo "Beckman Coulter LS13320" equipado con un "Univesal Liquid Module" y se usó el modelo óptico de Fraunhofer.

2.5 Técnicas analíticas

En este apartado se enumerarán y explicarán las diferentes técnicas analíticas utilizadas a lo largo de la experimentación de esta tesis doctoral.

2.5.1 Cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS).

La identificación de los experimentos realizados se llevó a cabo mediante una cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) modelo Varian que consiste en una bomba de gradiente binaria 212-LC acoplada a un Autosampler de HPLC modelo Prostar 410 y a un sistema Triple cuádruplo 320 LC-MS/MS/MS, equipado con un sistema de ionización electrospray (ESI). El sistema y los análisis de datos están controlados mediante el programa informático MS Varian LC/MS versión 6.9 SP1.



Figura 2.17. Espectrómetro de masas Varian de triple cuádruplo 320-MS LC/MS/MS

La ionización dentro el ESI fue llevada a cabo utilizando nitrógeno como nebulizador y gases secos. La calefacción y desolvatación de los iones se hicieron a temperaturas a 60°C y 300°C, respectivamente, para la optimización de la bomba de inyecciones para MS/MS. Las presiones de los gases para secar y nebulizar se fijaron a 30 psi y 65 psi, respectivamente. El voltaje capilar se fijó a 3 kV en el modo positivo (ESI+). El voltaje del escudo se mantuvo a -600V (ESI+) y la tensión de cono fue de 30 kV. La disociación inducida por colisión (CID) se llevó a cabo con Argón como gas de colisión a una presión fija de 1.94 kPa. La columna utilizada fue un modelo Pursuit Varian UPS 2.4 C18 (5 cm x 2.0 mm ID, tamaño de partícula de 2.4 μm). La fase móvil estaba compuesta por agua (que contiene ácido fórmico al 0,2% y 5 mM de formiato amónico) / metanol a una proporción 95:5 (v/v), durante 1 minuto, luego se cambió a 80:20 (v/v) se mantuvo durante 2 minutos, posteriormente se cambió progresivamente hasta 10:90 (v/v) hasta los 15 minutos y por último se cambió a la proporción inicial a los 20 minutos. Se empleó un tiempo prudencial (4 minutos) para equilibrar el sistema. El volumen de inyección fue de 10 μL , y la tasa de flujo fue de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Para la identificación de los intermedios de triadimenol se seleccionaron las masas 185, 296, 312, 328 y 344.

2.5.2 Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

Para las medidas de cromatografía de gases se utilizó un equipo de Varian compuesto por un cromatógrafo de gases modelo GC3800 acoplado a un espectrómetro de masas con trampa de iones modelo Saturn 2000 (Figura 2.18). El equipo presenta también un automuestreador modelo 8200 con un módulo para jeringa de líquido y otro para jeringa de microextracción en fase sólida.



Figura 2.18. Cromatógrafo de Gases-Espectrometro de masas Saturn 2000 (Varian).

Métodos cromatográficos

Para la identificación de pirimetanil y sus intermedios se utilizó una columna Varian V5 con una longitud de 30 metros 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de grosor de la película. Las condiciones cromatográficas fueron:

Flujo de He: 1 mL/min

T^a del inyector: 250 °C

Programa de T^a del horno: 1 minuto a 60°C posteriormente se subió hasta 180°C con una rampa de 25°C/min. Finalmente se alcanzó la temperatura de 280°C con una rampa 5°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos.

T^a de la transferline: 280°C

Energía de ionización: 70 eV

Rango de masas seleccionado 20-300 m/z

Para la identificación de triadimenol y sus intermedios se utilizó una columna Varian V5 con una longitud de 30 metros 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de grosor de la película. Las condiciones cromatográficas fueron:

Flujo de He: 1 mL/min

T^a del inyector: 250 °C

Programa de Tª del horno: 1 minuto a 60°C posteriormente se subió hasta 150°C con una rampa de 10°C/min. Finalmente se alcanzó la temperatura de 280°C con una rampa 10°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 1 minutos.

Tª de la transferline: 280°C

Energía de ionización: 70 eV

Rango de masas seleccionado 20-400 m/z

Para la identificación de bpa y sus intermedios tanto en la forma de TMS se utilizó una columna Varian V5 con una longitud de 30 metros 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de grosor de la película. Las condiciones cromatográficas fueron:

Flujo de He: 1 mL/min

Tª del inyector: 250 °C

Programa de Tª del horno: 1 minuto a 60°C posteriormente se subió hasta 150°C con una rampa de 10°C/min. Finalmente se alcanzó la temperatura de 280°C con una rampa 5°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 2 minutos.

Tª de la transferline: 280°C

Energía de ionización: 70 eV

Rango de masas seleccionado 20-350 m/z

2.5.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)

En esta tesis doctoral se ha utilizado un equipo de HPLC Varian compuesto por un automuestreador modelo Pro-Star 410, una bomba ternaria modelo 9010 acoplada a un detector espectrofotométrico de fotodiodos en la región ultravioleta-visible (Figura 2.19). La columna cromatográfica utilizada para la separación de todos los compuestos es una columna de fase reversa C18 (Supelco Discovery) con dimensiones 25 cm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno, y con un tamaño de partícula de 5 µm. Las condiciones óptimas de detección así como la fase móvil empleada para cada contaminante se detallan en la Tabla 2.1. El flujo de la bomba fue de 1 mL min⁻¹. El volumen inyectado en columna ha sido de 20 µL para concentraciones de contaminante iniciales por encima de 1 mg L⁻¹ o 100 µL para concentraciones menores de 1 mg L⁻¹.

Tabla 2.1. Condiciones de análisis cromatográfico de HPLC de diferentes compuestos con detector UV-DAD.

Compuesto	Fase móvil	λ_{uv} (nm)	LDD mg/l
Fenol	ACN/Agua (20/80, v/v)	270	0,01
2,4-D	Metanol/ 25 mM KH_2PO_4 a pH 2,3 (70/30, v/v)	214	0,02
Imazalil	CAN/10 mM KH_2PO_4 solution (45/55, v/v) + 100 mg/L de 1- octanosulfonato sódico a pH 3	225	0,05
Resorcinol	ACN/Agua (20/80, v/v)	270	0,01
Bisfenol A	ACN/Agua (20/80, v/v)	270	0,02
Pirimetanil	ACN/Agua (20/80, v/v)	270	0,02
Triadimenol	ACN/Agua (20/80, v/v)	224	0,08



Figura 2.19. Equipo de HPLC-DAD utilizado.

2.5.4 Cromatografía iónica (IC)

Se utilizó un cromatógrafo iónico DIONEX equipado con una bomba de gradiente GP50, un detector electroquímico ED50 y una columna IonPac AS11-HC (4×250 mm) para aniones o una columna IonPac CS12A (2×250 mm) para cationes. Este estaba conectado a un automuestreador AS40.

Para la medida de aniones se utilizó una fase móvil de agua e hidróxido sódico (NaOH) 60mM a una proporción de 50:50 % (v/v) con un flujo de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La corriente de supresión para este caso fue de 112 mA.

Los parámetros operacionales para el análisis de ácidos orgánicos (ácido fórmico u oxálico), ha sido una columna Ion Pac AS11-HC con una fase de agua e hidróxido sódico (NaOH) 60mM a una proporción de 20:80 % (v/v) con un flujo de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, con una temperatura de operación de 30°C , un flujo de $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y un volumen de inyección de $10 \mu\text{L}$. La corriente de supresión en este caso fue 78 mA.

Tabla 2.2 Tiempos de retención de los aniones estudiados

Anión	Tiempo de retención (min)
Cl ⁻	2,78
SO ₄ ²⁻	3,86
PO ₄ ³⁻	7,63
NO ₂ ⁻	3,23
NO ₃ ⁻	5,63

En el caso de la medición de cationes la fase móvil utilizado fue de ácido metanosulfónico (CH₃SO₃H) 20 mM al 100% con un flujo de 1 ml·min⁻¹ y una corriente de supresión de 59 mA.

Tabla 2.3 Tiempos de retención de los cationes estudiados

Catión	Tiempo de retención (min)
Na ⁺	3,42
NH ₄ ⁺	3,94
K ⁺	5,13
Mg ²⁺	7,80

La adquisición de los datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el programa Chromeleon.



Figura 2.20. Cromatógrafo iónico Dionex

2.5.5 Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

Para la determinación del carbono orgánico o inorgánico en las muestras se utilizó un equipo Shimadzu, modelo TOC-L el cual tiene acoplado un automuestreador ASI-L Auto-Sampler Shimadzu. Este analizador determina el carbono mediante un detector IR no dispersivo (NDIR) tras oxidarlo a CO_2 mediante una combustión catalítica a 680°C , utilizando un catalizador de Pt soportado en alúmina. De esta forma se determina el carbono total (TC). El carbono inorgánico (IC) que proviene del dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO_2 , el cual es detectado por el NDIR. El TOC se establece por diferencia de los anteriores (TC-IC) o aproximando el carbono orgánico no purgable (NPOC) al TOC (cuando no existen compuestos volátiles). En este caso, el NPOC se obtiene a partir de una acidificación de la muestra para eliminar todo el IC y una posterior agitación para eliminar todo el carbono orgánico purgable. En las reacciones realizadas a pH 5 o inferior el TC equivaldría al TOC debido a que en esas muestras sometidas a burbujeo por la presencia de aire se ha

producido la eliminación del CO_2 . Las muestras de agua se introducen en el tubo de combustión donde es oxidada para formar CO_2 . El volumen de muestra tomado para cada medición es de 50 μL , realizándose un total de 3 mediciones para cada muestra.



Figura 2.21 Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC-L Shimadzu)

2.5.6 Espectrofotómetro UV-Visible

En este caso el espectrofotómetro se ha utilizado para el seguimiento de la concentración de peróxido en varias de las reacciones llevadas a cabo, técnica que se describe a continuación en el subapartado 2.5.7. Las medidas de absorbancia UV-visible se tomaron en un espectrofotómetro Thermo-Helios de doble haz. Las celdas de 10 mm de longitud óptica utilizadas son de cuarzo y las mediciones realizadas se hicieron a una longitud de onda de 400 nm (Figura 2.22).

Además también se utilizó para determinar la evolución del naranja de metilo a 465 nm.



Figura 2.22. Espectrofotómetro Thermo-Helios

2.5.7 Determinación del peróxido de hidrógeno

La determinación del peróxido de hidrógeno se ha realizado mediante una técnica espectrofotométrica que permite determinar concentraciones de peróxido de hidrógeno en disolución por debajo de 50 mg L^{-1} . El peróxido de hidrógeno reacciona con el oxalato de potasio y titanio en medio ácido, la disolución resultante exhibe una coloración amarilla que puede ser seguida espectrofotométricamente. Este método espectrofotométrico tiene un rango de medida de $0.1\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Previamente a las muestras se realiza una recta de calibrado preparando disoluciones a diferentes concentraciones, para ello es necesario que en un matraz de 25 mL se añada una pequeña porción de la disolución, 2 mL de ácido sulfúrico 1M y 2.5 mL de oxalato de potasio y titanio (27.83g en 400 mL de agua destilada), enrasándose hasta 25 mL con la propia disolución.

Este procedimiento se realizará con cada disolución estándar de la recta de calibrado y con las muestras de agua a analizar. Luego, se medirá en el espectrofotómetro la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 400 nm. Posteriormente, haciendo uso de la recta de calibrado es posible determinar las concentración de peróxido de hidrógeno remanente en las muestras.

2.5.8 Preparación de muestras para análisis

Para lograr la sensibilidad y selectividad que los métodos analíticos requieren, es habitual que estos se complementen con alguna técnica de extracción, tal como extracción líquido-líquido (LLE), extracción en fase sólida (SPE), microextracción en fase sólida (SPME) o extracción con fluidos supercríticos (SFE). En esta tesis doctoral se ha utilizado tanto la SPE como la SPME para la concentración de intermedios de degradación de los contaminantes. Para poder identificar algunos intermedios muy polares en el caso del bisfenol A por GC se ha realizado una derivatización utilizando como agente derivatizante a (BSTFA) N,Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida.

2.5.8.1 Procedimiento de extracción SPME.

En el caso de pirimetanil y triadimenol se preseleccionaron 3 tipos de fibras, 75 μm poliacrilato, 100 μm polidimetilsiloxano y 65 μm polidimetilsiloxano. Se optimizaron los parámetros de extracción con la fibra de 75 μm de poliacrilato ya que resultó ser la más sensible para la detección de los intermedios más polares.

Tiempo de adsorción= 30 min

Tiempo de desorción= 5 min

pH=5

T=ambiente

[NaCl]= 25%

2.5.8.2 Procedimiento de extracción SPE.

La metodología para llevar a cabo la extracción consta de cuatro etapas que se esquematizan en la figura 2.23 y que se resumen a continuación:

Primera etapa: Acondicionamiento del cartucho. Se emplea un disolvente adecuado para equilibrar, solvatar y limpiar el lecho.

Segunda etapa: Adición de la muestra. Se hace pasar la muestra líquida a través del cartucho donde se retienen tanto los analitos como algunas sustancias interferentes. La muestra se introduce por gravedad, presión positiva o vacío, a una velocidad de flujo controlada, que permita la completa retención de los analitos.

Tercera etapa: Etapa de lavado. Se eluyen las sustancias interferentes mediante un disolvente selectivo, mientras que los analitos permanecen en el lecho adsorbente.

Cuarta etapa: Elución de los analitos mediante un disolvente selectivo. La elución de los analitos, una vez purificados y concentrados, puede llevarse a cabo por gravedad o con ayuda de una fuente de vacío, mediante presión o por centrifugación. La velocidad del flujo debe ser adecuada para permitir que se alcance el equilibrio y la extracción sea próxima al 100%. A veces el extracto se evapora para concentrar el analito o para redisolverlo en un disolvente compatible con la técnica analítica que se vaya a emplear a continuación.

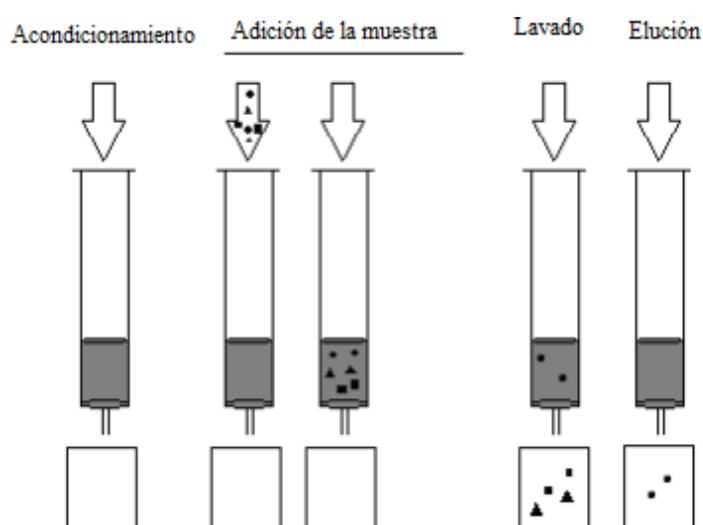


Figura 2.23. Etapas del proceso de extracción en fase sólida

Para ello se ha realizado la extracción en fase sólida (SPE). El equipo utilizado es un SPE Supelco Visiprep™ con capacidad para 12 extracciones simultáneas. Este está conectado a una bomba de vacío y esta a su vez a dos trampas para asegurar que el fluido extraído no llegue a la bomba vacío.

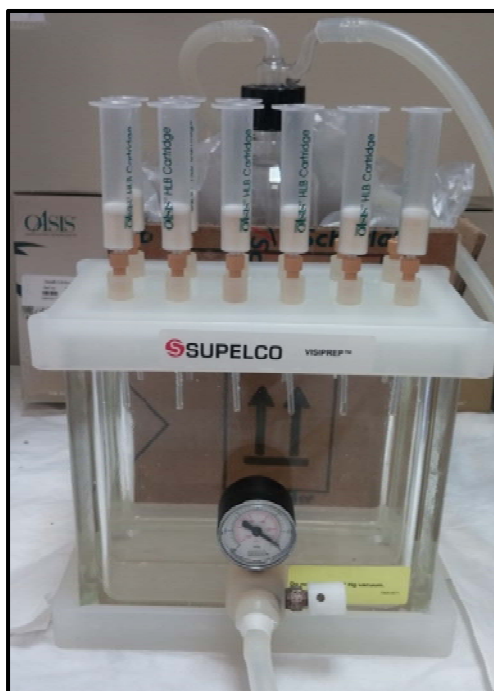


Figura 2.24. Sistema de extracción en fase sólida SPE Supelco Visiprep™

Los parámetros de SPE para la concentración de intermedios se detallan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Parámetros de la extracción en fase sólida (SPE).

Parámetro	
Volumen de muestra	100 mL
Cartucho	Oasis HLB ¹
pH de la muestra	5
Concentración salina	25% NaCl
Volumen y sustancia de lavado	5 mL de agua Milli-Q pH=5
Volumen y sustancia de elución	2 mL de metanol + 2 ml de diclorometano

¹copolímero de vinil benceno y de vinil pirrolidona(97)

Posteriormente la se evaporó hasta sequedad bajo una corriente suave de N₂ y se resuspendió en acetato de etilo antes de inyectar en el cromatógrafo.

2.6 Ensayos de toxicidad.

Los ensayos de toxicidad se hicieron sobre *Vibrio Fischeri*. Esta bacteria marina es gram negativa, anaerobia facultativa, y su característica más representativa es la bioluminiscencia. La bioluminiscencia de *Vibrio Fischeri* está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular, por tanto la presencia de contaminantes disminuye la respiración celular, alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando así el nivel de emisión de luminiscencia. Este ensayo, basado en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina, permite evaluar la toxicidad de muestras contaminadas. La toxicidad se expresa como porcentaje de inhibición de la emisión de luz con respecto a un control sin contaminante.

Las suspensiones de bacterias *Vibrio Fischeri* utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales BioTioxTMKit de la casa ABOATOX (referencia: BO1243-500), que incluye la solución reconstituyente de sal de NaCl 2% y de 20%. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución estando dispuestas para su utilización en el ensayo. El Luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es un OPTOCOMP I de MGM Instruments (Figura 2.26), que dispone de un contador ultra rápido de fotones, con un rango espectral de 300 a 600 nm. La señal detectada es registrada bien como unidades relativas de luz (RLU) o bien como porcentaje de inhibición (%I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. Un termoblock BEROTZA mantiene la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15° C durante el ensayo (Figura 2.26).

Se ha utilizado ácido clorhídrico (37%) de Merck y hidróxido sódico de Sigma-Aldrich ($\geq 97\%$) para ajustar el pH de las muestras, que fue controlado con un pH-metro Crison modelo BASIC 20.



Figura 2.26. Luminómetro optocomp I y Thermoblock Bertoza

2.4.1.2 Procedimiento de los ensayos de toxicidad.

EL procedimiento de este ensayo esta basado en la norma internacional UNE_EN_ISO 11348-3. El pH de las muestras debe estar entre 6 y 8.5 pero preferentemente debe ser ajustado a 7.0 ± 0.2 como norma general. Para las medidas de bioluminiscencias se utiliza un control y un blanco. Se realizan tres réplicas de bioluminiscencia por cada una de las muestras obteniéndose el porcentaje de inhibición y el coeficiente de variación en los blancos, controles y en cada una de las replicas de las muestra problema.

2.7 Referencias

Arrouvel, C., Digne, M., Breyse, M., Toulhoat, H., Raybaud, P. 2004. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *Journal of Catalysis* 222 (1), 152-166.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319.

Busca, G., Saussey, H., Saur, O., Lavalley, J. C., Lorenzelli, V. 1985. FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations. *Applied Catalysis* 14, 245-260.

Hidalgo, M. C., Aguilar, M., Maicu, M., Navío, J. A., Colón, G. 2007. Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Today* 129 (1-2 SPEC. ISS.), 50-58.

Lowell, S., Shields, J. Powder Surface Area and Porosity. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

Kusvuran, E., Samil, A., Atanur, O. M., Erbatur, O. 2005. Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV. *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (3-4), 211-216.

Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z. Tech. Phys. (Leipzig)*, 12(1931), 593-601.

Matos, J., Laine, J., Herrmann, J. 1998. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (3-4), 281-291.

Morterra, C. 1988. An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.-Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 84 (5), 1617-1637.

Munuera, G., Moreno, F., Gonzalez, F., Anderson, J. S., Roberts, M. W., Stone F.S. (1972) *Reactivity of Solids*. Chapman Hall, London, .

Tandon, S. P. and Gupta, J. P. 1970. Diffuse reflectance spectrum of chromic oxide. *physica status solidi (a)* 3 (1), 229-234.

Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P., Grätzel, M. 1998. Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase $\backslash(101\backslash)$ and $\backslash(001\backslash)$ Surfaces. *Physical Review Letters* 81 (14), 2954-2957.

W. Wendlandt and H. G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy," Wiley Interscience, New York, 1966.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

En el capítulo introductorio de este trabajo de Tesis Doctoral se ha expuesto la problemática existente con las aguas residuales industriales así como las principales tecnologías existentes para el tratamiento de aguas que contengan disueltas sustancias orgánicas tóxicas, no degradables por métodos convencionales. Entre las diferentes técnicas de tratamiento, la fotocatalisis heterogénea con materiales basados en TiO_2 se presenta como una alternativa sostenible para abordar este problema. En esta revisión introductoria se ha profundizado sobre los mecanismos de degradación de moléculas orgánicas mediante fotocatalisis con TiO_2 así como los procesos primarios que tienen lugar en el interior y en la superficie de este semiconductor. Uno de los retos de la comunidad científica dedicada al estudio de esta disciplina es encontrar materiales fotocatalíticos que posean una elevada fotoactividad. Por ello uno de los principales objetivos de esta tesis doctoral ha sido:

Profundizar en el conocimiento del efecto de determinados parámetros estructurales y químico físicos del TiO_2 en la eliminación de compuestos orgánicos disueltos en agua con el objetivo de seleccionar los materiales más eficaces para la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas.

Este objetivo ha sido abordado en el capítulo 4. Después de una profunda revisión bibliográfica del estado del arte en este sentido, en este capítulo se describe la síntesis de una serie de catalizadores siguiendo un método que permitiera obtener materiales en los que se pudiera comparar la influencia del tamaño de partícula, el porcentaje de las fases cristalinas, el área superficial y la hidroxilación superficial entre otros parámetros. Para comparar la eficiencia de estos semiconductores en función de las modificaciones de los parámetros indicados se seleccionaron diferentes moléculas con mecanismos de degradación bien diferenciados. De esta forma, se seleccionó una molécula en la cual el proceso de adsorción superficial fuese determinante y que el mecanismo de degradación procediese por medio de la reacción con los huecos (ácido

fórmico); una molécula cuya adsorción superficial fuese despreciable y que por tanto su degradación tuviese lugar principalmente mediante el ataque con radicales hidroxilo en la interfase sólido-agua (fenol); una molécula en la que se combinaran ambos mecanismos, (ácido 2,4- fenoxiacético); y por último una molécula en la que interviniese de forma directa la reacción con los electrones fotogenerados (naranja de metilo). Paralelamente se realizaron los mismos estudios con el catalizador comercial de referencia Evonik P25.

En la introducción también se ha puesto de manifiesto el problema del rango de absorción de radiación de estos semiconductores. Para ello se han desarrollado numerosos estudios dopando al TiO_2 con diferentes materiales que permitiesen absorber al semiconductor en un rango más cercano al visible. Por ello en el capítulo 5 de este trabajo de investigación se ha estudiado la eficiencia real de estos catalizadores bajo radiación solar. Por ello otro de los objetivos principales de esta Tesis Doctoral es:

Determinar la eficiencia de semiconductores dopados con C, N, S y F en la degradación fotocatalítica utilizando radiación solar.

La mayoría de los estudios descritos en la bibliografía con este tipo de materiales se han realizado utilizando sólo radiación visible. Sin embargo, la radiación más barata y accesible es la solar que contiene longitudes de onda visible y ultravioleta. Por ello, en el capítulo 5, se ha optado por comparar estos nuevos materiales sintetizados con los descritos en el capítulo 4 utilizando radiación solar con objeto de determinar si las modificaciones opto-electrónicas generadas como consecuencia de estos dopantes, que aumentan la absorción hacia el visible, son beneficiosas en la eficiencia global del proceso.

Del mismo modo que en el anterior capítulo se ha realizado una revisión de los estudios científicos en el ámbito del dopaje para aumentar la absorbancia de los catalizadores en el rango del visible. A continuación en una primera sección de este capítulo, se ha comparado la eficiencia de los catalizadores dopados con el que morfológica y estructuralmente tuviese más similitudes de los preparados en el capítulo 4. De esta forma, se ha extraído las primeras conclusiones del efecto del dopante. Para evaluar la eficiencia de estos materiales se utilizaron dos de las moléculas modelos

utilizadas en el capítulo 4 (fenol y el pesticida 2,4-D) y se utilizó también un pesticida con características básicas como es el imazalil. A continuación se comparó la eficiencia de estos catalizadores dopados con los que mayores eficiencias mostraron en el capítulo 4 utilizando como fuente de radiación solar. Una vez seleccionados los mejores materiales bajo radiación solar se probará su actividad utilizando una planta piloto solar. Por último en este capítulo se evaluará la posibilidad de reutilización de los materiales más fotoactivos.

Por último, en esta Tesis Doctoral también se ha considerado importante, después de profundizar en las propiedades estructurales y químico físicas de los catalizadores estudiados, seleccionar aquellos que presentaron, a priori, mejores cualidades y utilizarlos para la degradación de contaminantes disruptores hormonales, que se presentan normalmente en bajas concentraciones en las aguas residuales industriales y que por tanto la fotocatalisis heterogénea podría ser una opción. De esta forma en el capítulo 6 se ha abordado el objetivo:

Estudiar la eliminación de fenoles y pesticidas, considerados disruptores hormonales, del agua mediante catalizadores de TiO_2 altamente fotoactivos.

Como contaminantes con actividad modificadora del sistema endocrino se han seleccionado los fenoles resorcinol y bisfenol A y los pesticidas pirimetanil y triadimenol debido a su alta o moderada solubilidad en agua. Los estudios realizados hasta ahora con estos contaminantes se han resumido en la introducción de este capítulo. Posteriormente se ha realizado una profunda evaluación de la influencia de las distintas variables operacionales tienen en la eliminación y la mineralización de esos cuatro compuestos con el objeto de definir las mejores condiciones para la descontaminación de aguas que los contengan. Posteriormente, se ha elucidado el mecanismo de degradación de estos compuestos así como los principales intermedios que se producen fotocatalíticamente. Además de estudiar la evolución que sigue la toxicidad de estos compuestos y de sus intermedios fotogenerados mediante esta tecnología. Y finalmente, como último objetivo de este capítulo, se ha llevado a cabo una comparación del

proceso de eliminación de estos contaminantes utilizando los mejores materiales fotocatalíticos preparados en esta Tesis Doctoral.

CAPÍTULO 4: EFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL TiO_2 EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

4 EFECTO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL TiO₂ EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

4.1 Introducción

La actividad fotocatalítica de las partículas de TiO₂ depende tanto de las propiedades físicas de las partículas (e.g., estructura cristalina, morfología de las partículas, área superficial, tamaño de partícula, hidroxilación superficial) como de los parámetros operacionales (e.g., intensidad de luz, oxígeno, concentración inicial de compuestos, cantidad de TiO₂ y pH inicial). La influencia de estos parámetros operacionales ha sido ampliamente estudiada en la literatura. Sin embargo, la influencia de los distintos parámetros estructurales y superficiales en la eficacia fotocatalítica del TiO₂ se ha realizado en menor medida. En la introducción de esta Tesis Doctoral se mostró que entre las propiedades estructurales y superficiales positivas que debe presentar un fotocatalizador del TiO₂ para eliminar el ácido acético disuelto en agua, se incluye la presencia de defectos superficiales y la presencia de la fase anatasa. Por otro lado, *Ryu y Choi (2008)* estudiando la influencia de una serie de propiedades de catalizadores comerciales, tales como el área superficial, la densidad de grupos OH, la cristalinidad, y el tipo de fase cristalina, en la degradación de diferentes sustratos observaron que, materiales puros de TiO₂ con un área superficial elevada degradaban el ácido fórmico a pH 3 mejor que otros materiales con menor área superficial, en el caso del fenol la degradación utilizando partículas anatasa con elevado tamaño de partícula resultaba ser más eficaz que incluso utilizando materiales que presentaran además rutilo en su composición de fases, como es el caso del comercial P25. Sin embargo, la degradación de 4-clorofenol, la constante aparente de degradación utilizando P25 k^o fue de $64 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ frente a $59 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ que se obtuvo utilizando un catalizador que presenta sólo fase anatasa pero con un mayor tamaño de partícula. La eliminación de tricloroetano (TCE) la cual se inicia a través de electrones fotogenerados, también fue más eficaz cuando se utilizó el P25. Dado que el tamaño promedio de partícula y el porcentaje de composición de fase anatasa-rutilo parecen ser características estructurales fundamentales a la hora de desarrollar catalizadores con elevada actividad en la eliminación de contaminantes presentes en efluentes acuosos, en este capítulo se

analiza cómo afecta, por un lado, el tamaño promedio de partícula y por el otro el porcentaje de las fases anatasa y rutilo presente en el material con el objeto en la eliminación de diferentes contaminantes modelo disueltos en agua. A diferencia del trabajo de Ryu y Choi donde los catalizadores que se utilizaron fueron TiO_2 comerciales sintetizados por diferentes métodos de síntesis, en esta Tesis Doctoral se intentará correlacionar la estructura y la actividad de materiales sintetizados por el mismo método de sol-gel variando, por un lado, las condiciones de presión y temperatura de calcinación para observar el efecto del tamaño de partícula primaria y por el otro utilizando diferentes aditivos ácidos para modificar la proporción de anatasa y rutilo de las muestras pero sin modificar el tamaño de partícula.

4.2 Objetivos

Teniendo en cuenta los antecedentes indicados en el apartado anterior el objetivo principal abordado en este capítulo ha sido profundizar en el conocimiento del efecto de diferentes parámetros fisicoquímicos fundamentales del fotocatalizador, tales como el tamaño promedio de partícula, el área superficial, y la proporción de fases cristalinas, en la degradación fotocatalítica de cuatro sustratos seleccionados en función de su mecanismo de degradación: Ácido fórmico, fenol, ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) y naranja de metilo. Así mismo se ha intentado evaluar otros parámetros como la hidroxilación superficial y la presencia de vacantes de oxígeno con la actividad fotocatalítica de los materiales preparados.

Para estudiar el efecto que los distintos parámetros indicados tienen en el TiO_2 se han sintetizado materiales con diferente tamaño de partícula y con diferente porcentaje de anatasa y rutilo y se ha estudiado su comportamiento en la degradación. Así mismo, se ha estudiado el efecto de la deposición superficial de nanopartículas de platino, con el objeto de estudiar si la presencia del metal produce un aumento en la disponibilidad de especies reactivas que dé lugar a una mayor oxidación de los compuestos estudiados.

4.3 Efecto del tamaño de partícula primaria

La influencia del tamaño promedio de partícula en la fotoactividad del TiO₂ ha sido previamente estudiada por varios autores. *Almquist y Biswas (2002)* estudiaron la influencia de este parámetro en la eliminación de fenol en agua utilizando fotocatalizadores con tamaños de partícula entre 5 y 165 nm. En este trabajo observaron un tamaño óptimo de entre 25 y 40 nm para la eliminación del fenol en agua. *Wang et al. (1997)*, por su parte, estudiaron la eliminación de cloroformo en agua encontrando un tamaño de partícula óptimo de 11 nm. En ambos trabajos se atribuyó la relativa poca eficacia de las partículas de entre 5 y 15 nm a la mayor probabilidad de recombinación del par electrón-hueco mientras que explicaron la pérdida de actividad de las muestras por encima del tamaño óptimo, a la menor área superficial de las mismas. *Xu et al. (1999)* y *Carneiro et al. (2010)* estudiaron la degradación de azul de metileno utilizando un TiO₂ comercial (Hombikat, Sachtleben) sin tratamiento previo o sometándolo a diferentes temperaturas de calcinación de entre 200 to 800 °C, obteniendo, de este modo, partículas anatasa con tamaños comprendidos entre 7 y 34 nm. En este trabajo, y mediante medidas directas de propiedades opto-electrónicas (concentración de huecos) y de concentración superficial de grupos OH, se ha puesto de manifiesto que los huecos fotogenerados alcanzaban mejor la superficie en las partículas más grandes y que la menor concentración de grupos OH por gramo de catalizador en estos materiales se compensaba por la mayor disponibilidad superficial de huecos. Contrariamente a estos resultados, *Xu et al. (1999)* prepararon un TiO₂ mediante un método sol-gel y lo calcinaron también a diferentes temperaturas obteniendo partículas de anatasa que formaban agregados de entre 30 nm hasta 49 µm con un área superficial comprendida entre 94 y 12.44 m²·g⁻¹. Estos autores observaron un aumento en la velocidad de degradación del azul de metileno a medida que disminuía el tamaño de partícula a pH 6.5. Por último, *Agrios y Pichat (2006)* estudiaron el efecto del tamaño de partícula del fotocatalizador sobre la velocidad de eliminación de fenol, anisol y piridina en agua del mismo utilizando catalizadores preparados mediante diferentes temperaturas de calcinación. Estos autores observaron que, mientras la velocidad de degradación de fenol y anisol aumentaba a medida que se utilizaba partículas con mayor tamaño, la piridina seguía la tendencia contraria para partículas de entre 5-10 nm y 20-30 nm. Sin embargo, la velocidad de eliminación de este compuesto con partículas de entre 65 y 75 nm era la mayor, equiparándose esa velocidad a la obtenida en el caso de fenol y anisol. Los autores atribuían el comportamiento de las partículas de mayor tamaño a un mayor acceso de los sustratos a la superficie debido a la eliminación de las moléculas de agua

enlazadas en la superficie que se alcanza en materiales calcinados a altas temperatura. *Yu et al. (2000)* observaron por su parte que sometiendo el catalizador comercial Evonik P25 a 400°C aumentaba la velocidad de degradación de acetona en aire. Los autores atribuían este mejor comportamiento del fotocatalizador a una mayor adsorción del oxígeno lo que daba lugar a un aumento en la producción de radicales superóxido. Por último, *Toyoda et al. (2004)* atribuían el mejor comportamiento de las partículas de mayor tamaño y mejor cristalinidad a una disminución de la recombinación del par electrón-hueco por la presencia de menos defectos superficiales.

Para valorar la relación estructura-actividad de los fotocatalizadores con diferente tamaño de partícula se han utilizado diferentes sustratos modelo.

El ácido fórmico ha sido seleccionado como modelo de molécula que se adsorbe fuertemente sobre la superficie del catalizador a valores de pH iguales o inferiores a 3. *Bernardini et al. (2010)* publicaron un trabajo donde se determinaba que este compuesto se degrada más rápidamente utilizando catalizadores 100% anatasa con elevada área superficial. La degradación del ácido fórmico tiene lugar mediante la oxidación de este compuesto por la interacción directa de los huecos generados en la banda de valencia, dando lugar al radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$, que se trata de una especie altamente reductora con un potencial estándar respecto al ENH de $[E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}) = -1.8\text{V}]$:



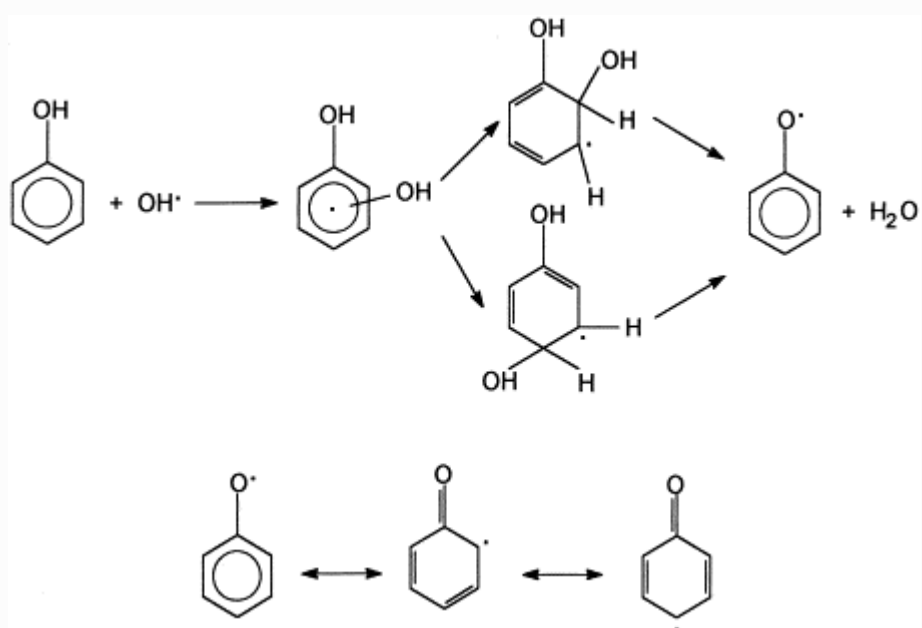
La especie radicalaria $\text{CO}_2^{\bullet-}$ puede actuar con un doble efecto, por un lado, inyectando electrones en la banda de conducción mediante la reacción Reacción 4.2, *Carraway et al. (1994)* o, por otro, reaccionando rápidamente con el O₂ dando lugar a dióxido de carbono, y formando el correspondiente anión radical superóxido, de acuerdo con la Reacción 4.3, *Krýsa et al. (2006)*:

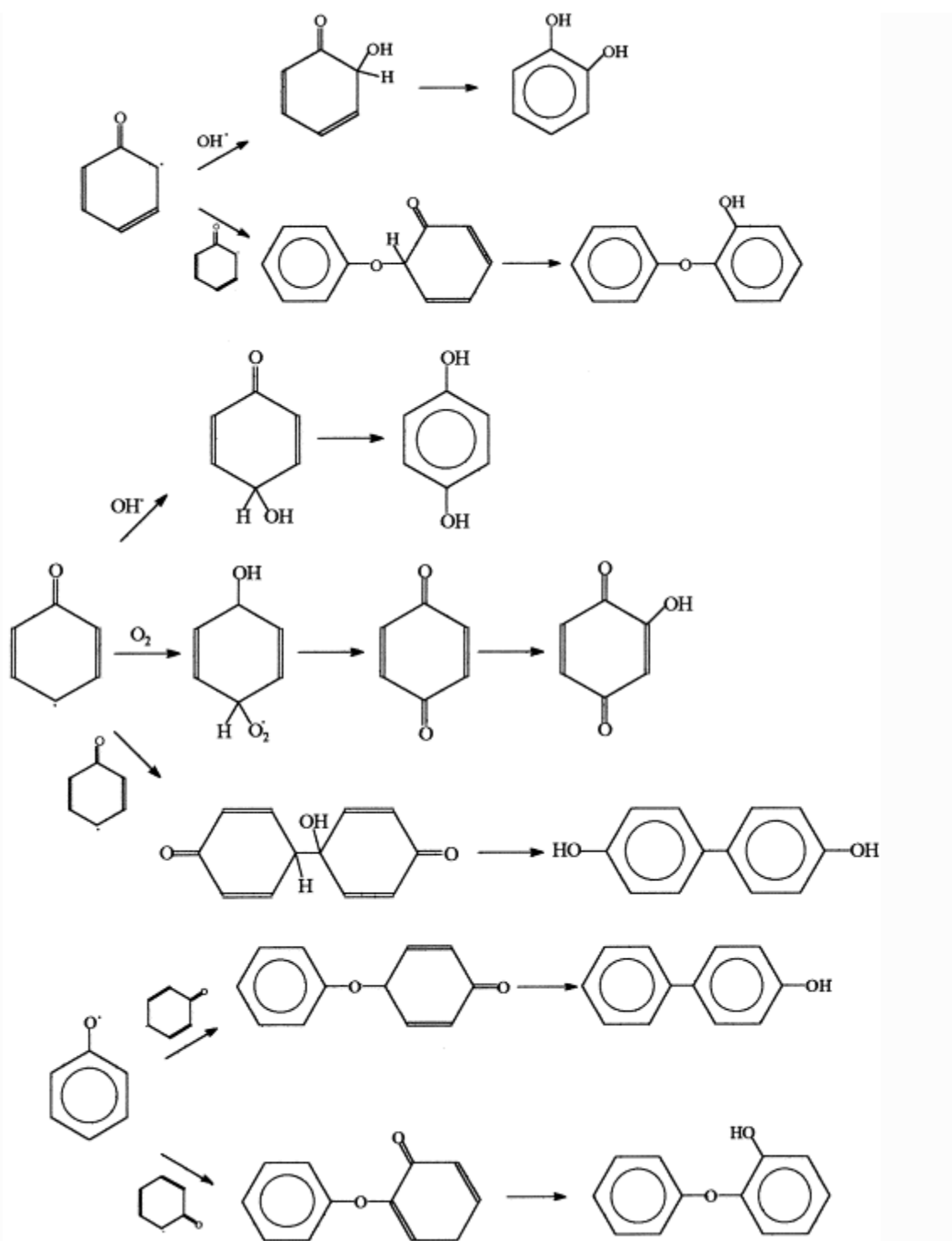


En el trabajo de Bernardini et al., se obtienen valores de la constante de velocidad de degradación del ácido fórmico con catalizadores de distinta área

superficial del orden de $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La reacción competitiva entre el ácido fórmico y los radicales HO• generados se espera que fuera mucho más lenta, *Mrowetz y Selli (2006)* y *Park y Choi (2005)*. De hecho, la constante de velocidad de segundo orden entre el ácido fórmico sin disociar, FA, y los radicales HO• en fase acuosa es de $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y alcanzó un valor de $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, para el formiato.

Por otro lado, el fenol se ha seleccionado como modelo de contaminante en el que la degradación ocurre principalmente por medio del ataque de los radicales hidroxilos al anillo aromático. Posteriormente se forma un aducto que evoluciona para dar un radical fenoxilo, el cual está en resonancia con estructuras radicalarias en posiciones *orto* y *para*, *Okamoto et al. (1985)*. Los tres mesómeros de este radical son el punto de partida para la formación de diferentes intermedios (Esquema 4.1) *Peiró et al. (2001)*. Posteriormente, estos radicales pueden reaccionar con radicales HO• dando lugar a compuestos hidroxilados tales como catecol o hidroquinona, o también benzoquinona, aunque este último intermedio se reduce espontáneamente a hidroquinona. Por otro lado la unión de dos radicales fenoxi puede llevar a la formación de intermedios formados por dos moléculas aromáticas. La presencia de hidroxibenzaldehído como intermedio puede deberse al ataque directo de un radical formil, CHO•, a la posición *orto* del fenol. Este radical puede formarse en las etapas intermedias del proceso de degradación.



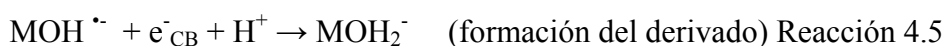


Esquema 4.1. Mecanismo sugerido por Peiró et al. (2001) en base a los intermedios detectados.

Además de ácido fórmico y fenol se han seleccionado el ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) y el naranja de metilo (MO). El 2,4-D se ha escogido ya que puede degradarse mediante huecos fotogenerados y mediante radicales hidroxilo. Sun y Pignatello (1995) observaron que a pH ~ 3 se degrada principalmente por los

huecos fotogenerados a través de la reacción de foto-Kolbe generándose 2,4-diclorofenoxiformiato. Este compuesto da lugar posteriormente a 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), mientras que a valores de pH donde la adsorción está más desfavorecida $\text{pH} > 3$, y la degradación se produce vía radicales hidroxilo libres se observa una mayor producción de 2,4-DCF y no se observaron los intermedios relacionados con la descarboxilación vía fotoKolbe, *Kormali et al. (2007)*.

Por último, el naranja de metilo se seleccionó como modelo de contaminante ya que presenta un mecanismo de decolorización mediante fotorreducción por los electrones formándose un derivado que contiene la hidracina correspondiente según las reacciones 4.4. y 4.5. *Joshi et al. (2009)*; *Brown y Darwent (1984)*:



Previamente al estudio de la eficiencia de los materiales sintetizados, los fotocatalizadores sintetizados en este capítulo, se han caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis del área superficial específica (área BET), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de resonancia de spin electrónico (EPR).

4.3.1 Preparación de los fotocatalizadores

Los fotocatalizadores con diferente tamaño de partícula se sintetizaron siguiendo un método sol-gel previamente publicado *Araña et al. (2010)*. Para ello, una disolución que contiene 40 mL de etanol (99.5% Panreac) y 17 mL de *n*-butóxido de titanio (97% Sigma-Aldrich) se añadió gota a gota a una mezcla acuo-etanólica formada por 15 mL y 40 mL de agua y etanol, respectivamente. La mezcla se acidificó usando ácido cítrico (99%) hasta alcanzar un valor de pH de 1.80. Posteriormente se mantiene en agitación 2 horas y se deja en reposo a temperatura ambiente durante 48 horas. Más tarde el catalizador se secó en estufa a 373 K durante 24 horas y se tamizó utilizando un tamiz

con 63 μm de apertura de malla. Para obtener partículas cristalinas de pequeño tamaño de partícula se realizó un tratamiento hidrotermal del TiO_2 obtenido añadiendo 100 mL de agua ultrapura y se colocó en una autoclave a 423 K durante 24 h. Para conseguir mayores tamaños de partícula se realizó un tratamiento térmico a tres temperaturas. La rampa de temperatura utilizada fue de $30^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ y la temperatura final se mantuvo durante 3 horas. En la Ilustración 4.1 se muestran imágenes de las distintas etapas del proceso de síntesis de los catalizadores de la serie ECT preparados mediante calcinación.



Ilustración 4.1. Etapas de la preparación de los fotocatalizadores calcinados ECT. a) Sol-gel, b) secado en estufa a 105°C , c) tamizado con tamiz de apertura de malla 63 μm , d) tratamiento térmico en mufla e) material calcinado.

4.3.2 Caracterización morfológica y estructural

El porcentaje de anatasa que presentan las diferentes muestras. Así como el tamaño de los cristalitos de las diferentes fases presentes, el área superficial específica así como la energía de la banda prohibida se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Fase cristalina, tamaños medios de partículas, porcentaje de fase anatasa, área superficial y energía de la banda prohibida de los catalizadores sintetizados utilizando diferente tratamiento térmico.

Muestra	Tratamiento	Tamaño del cristalito (nm)		%	Área* (m ² /g)	E** (eV)
		anatasa	rutilo	anatasa		
ECT-HTt	Hidrotermal 423K-24 horas	6.8	---	100	170.46	3.10
ECT-773t	Calcinado a 773K	21.7	---	100	38.85	3.19
ECT-873t	Calcinado a 873K	36.9	---	100	27.9	3.17
ECT-1023t	Calcinado a 1023K	57.0	86.3	91.5	18.1	2.97
P25	---	21	33	80	50	3.18

*Área superficial específica

**Energía de la banda prohibida

El tratamiento hidrotermal efectuado sobre el TiO₂ amorfo que se obtiene tras el proceso de sol-gel dio lugar a un fotocatalizador con un tamaño de partícula de 7 nm y con una elevada área superficial específica. El catalizador obtenido tras calcinar a 773K el precipitado amorfo presenta un tamaño de partícula anatasa similar al Evonik P25 utilizado como referencia ya que es el fotocatalizador comercial más ampliamente utilizado en la bibliografía, sin embargo este mantiene 100% de su estructura en fase anatasa mientras que el P25 contiene aproximadamente un 20% de fase rutilo. Los patrones de difracción de Rayos X de las muestras sintetizadas y del Evonik P25 se muestran en la Figura 4.1.

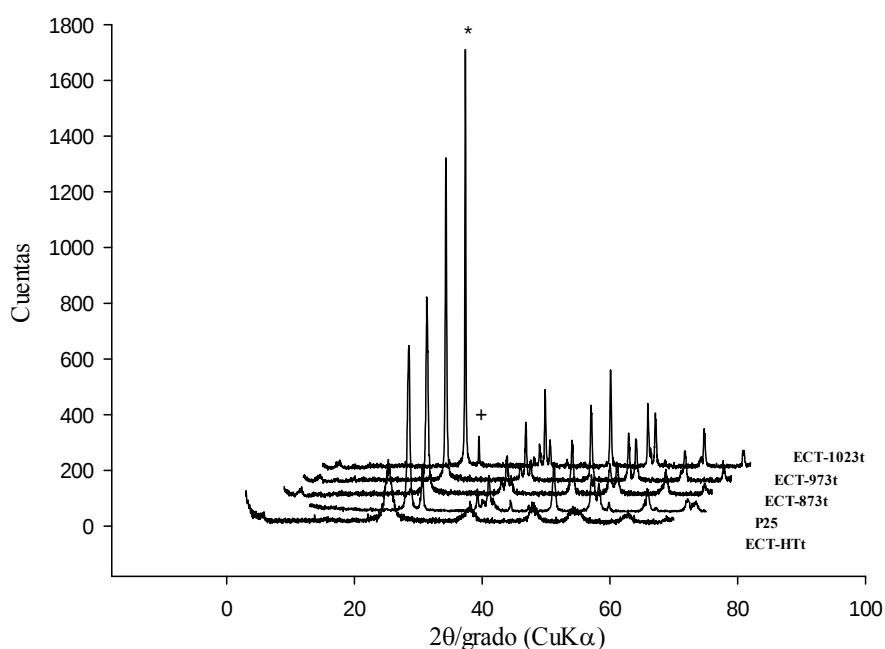


Figura 4.1. Patrones de DRX de muestras sintetizadas (ECT) y de P25. Los picos marcados con * y + representan la cara [101] de la fase anatasa y la [110] de la fase rutilo, respectivamente.

Tal y como puede observarse en las imágenes TEM de la Figura 4.2, la cristalinidad de la fase cristalina se incrementa a medida que aumenta la temperatura de calcinación de las muestras de ECT.

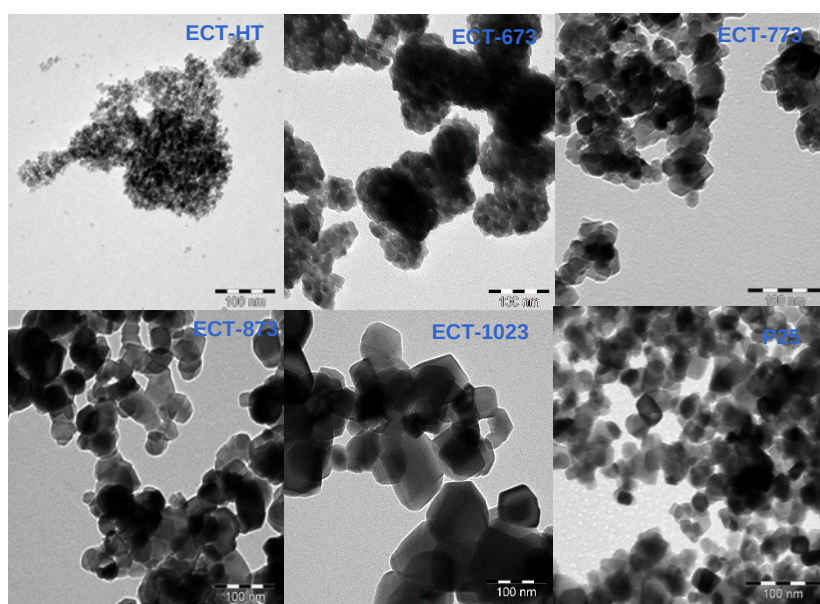


Figura 4.2. Imágenes TEM de muestras sintetizadas (ECT) y de P25.

Así mismo, en las mediciones efectuadas en la Figura 4.3 se observa que la cara 001 en las muestras calcinadas a las mayores temperaturas es mayor que en la muestra calcinada a la menor temperatura. Las partículas presentan una morfología poliédrica, más marcada a medida que se aumenta la temperatura de calcinación.

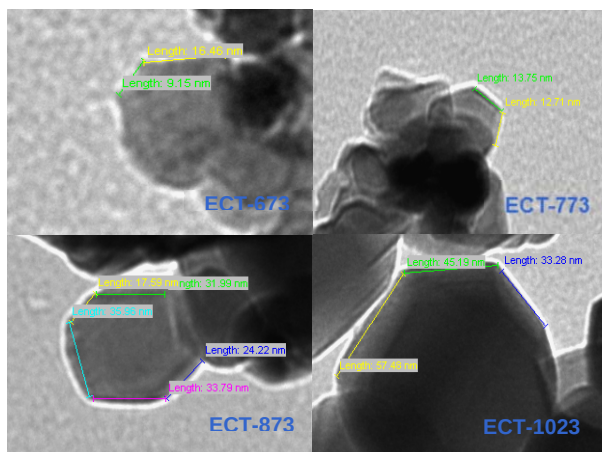


Figura 4.3. Mediciones de las caras 001 y 100 en las muestras ECT.

Varios trabajos anteriormente publicados han estudiado la relación de la morfología de las partículas con la actividad fotocatalítica. *Balázs et al. (2008)* y *Balázs et al. (2010)* observaron que las partículas con forma poliédrica con elevado tamaño de partícula eran más activas que partículas con el mismo tamaño pero más esféricas.

Posteriormente se investigó la naturaleza de los centros paramagnéticos en los catalizadores de la serie ECT mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) a baja temperatura bajo iluminación UV/VIS. En la Figura 4.4 se compararon los espectros EPR de las muestras ECT-673t, ECT-873t, ECT-1023t y P25 antes (oscuridad) y durante la eliminación mediante luz UV/Vis a 10 K. En condiciones de oscuridad no se aprecia ninguna señal lo que indica la ausencia de centros paramagnéticos intrínsecos. Bajo radiación UV, la muestra ECT-673t exhibió una señal de EPR propia de muestras con una simetría rómbica con $g_x=2.003$, $g_y\sim 2.010$ and $g_z=2.020$. Este tipo de espectros son característicos de radicales oxígeno fotogenerados, tales como $O^{\cdot -}$, los cuales se generan por captura de los huecos en oxígenos puente O^{2-} , o de radicales anión superóxido ($O_2^{\cdot -}$), los cuales se generan al reaccionar los

electrones fotogenerados con las moléculas de O₂ adsorbidas sobre TiO₂, *Nakaoka y Nosaka (1997); Coronado et al. (2001)*. A pesar de que las señales no sean muy amplias los valores de g indican que la principal contribución al espectro EPR proviene de la señal de radicales anión superóxido donde la anchura de la componente g_z (lado de baja intensidad del campo) implica una amplia extensión de los valores g_z y por tanto una amplia distribución de los oxígenos puente O₂⁻ *Berger et al. (2005); Carter et al. (2007)*. Por otro lado, no se ha observado señal EPR de iones Ti³⁺ localizados, cuyo origen son los centros de Ti⁴⁺ de la red cristalina o superficial *Nakaoka y Nosaka (1997)*. Esto implica que la mayoría de electrones fotogenerados durante la iluminación en la muestra ECT-673t proceden de O₂ molecular y/o permanecen deslocalizados en la banda de conducción de la fase anatasa, *Berger et al. (2005); Carter et al. (2007)*. Una señal EPR similar aunque menos intensa debido a radicales oxígeno se observa en la muestra ECT-873t, implicando una disminución de la concentración de centros superficiales de adsorción de O₂ en las partículas de anatasa calcinadas a las temperaturas más altas. Además, dos señales débiles pueden ser apenas localizadas a $g=1.991$ y $g=1.972$, las cuales se corresponden con la componente perpendicular $g_{\perp}$ del espectro del Ti³⁺ el cual se forma vía atrapamiento de electrones en la red de las partículas de anatasa y rutilo, respectivamente *Berger et al. (2005)*. La última señal sugiere que el rutilo ya aparece en la muestra calcinada a 873 K en el ECT-873t, superando el límite de detección del DRX donde no se apreciaba fase rutilo a esa temperatura de calcinación. La intensidad débil de la señal de Ti³⁺ indica la formación de pocas trampas de electrones en la red en las muestras calcinadas hasta 873k a pesar del tamaño del cristal de la muestra ECT-873t.

El tamaño del cristalito de la muestra ECT-1023t, da lugar a un incremento de centros Ti³⁺ y de señales relacionadas con oxígeno, obteniéndose un espectro muy parecido al del comercial P25 que también está compuesto por una mezcla de fases anatasa y rutilo de proporciones similares a ECT-1023t. Específicamente, el P25 presenta un espectro EPR en la región más alta del campo ($g < 2.0$) con $g_{\perp}=1.975$ y $g_{\parallel}=1.949$, típico de electrones atrapados en centros Ti⁴⁺ de la red cristalina en nanopartículas de rutilo *Hurum et al. (2003)*. Un ligero hombro se localiza a $g=1.979$, el cual se puede identificar más claramente en el espectro EPR del P25 después de la iluminación con luz UV/Vis. Esta señal EPR diferente se ha asignado a electrones atrapados en centros Ti⁴⁺ tetraédricos en la interfase anatasa-rutilo en el P25, los cuales

promocionan la transferencia interfacial de carga entre los dos polimorfismos, responsables de la actividad fotocatalítica única del P25 *Hurum et al (2005); Liu et al (2008)*. Un intenso espectro RPE anisotrópico con señal g -tensor rómbica ($g_x=2.004$, $g_y=2.016$ and $g_z=2.022$) se observó a $g > 2.0$, el cual puede comprender la contribución de ambos, los huecos atrapados (O^-) y los aniones superóxido (O_2^-) en la superficie de las partículas anatasa/rutilo, *Nakaoka y Nosaka (1997); Coronado et al. (2001); Kumar et al. (2006)*. En la muestra ECT-1023t se observa un idéntico espectro EPR del oxígeno radical, aunque considerablemente más intensa que la observada en las muestras ECT-673t y ECT-873t, lo que sugiere que este espectro es característico de mezclas de fases anatasa/rutilo. Aparte, el fotocatalizador ECT-1023t reveló la presencia del espectro característico de Ti^{3+} de electrones atrapados en la red de estructuras rutilo a ($g_{\perp}=1.975$ y $g_{\parallel}=1.949$), similares a P25. La componente perpendicular $g_{\perp}$ de la señal de electrones atrapados en la red de anatasa está claramente resuelta a $g_{\perp}=1.991$, *Nakaoka y Nosaka (1997); Coronado et al. (2001)*, mientras que no se observa la señal a $g=1.979$ lo cual puede ser debido a ausencia o a enmascaramiento por la intensa señal $g_{\perp}$ del rutilo. Adicionalmente, se observan dos líneas a $g=1.972$ y $g=1.932$, las cuales pueden asignarse a la componente $g_{\perp}$ perpendicular y $g_{\parallel}$ paralela de un espectro RPE axial de Ti^{3+} presente sólo en la muestra ECT-1023t. Estas líneas RPE son relativamente suaves, los valores de g son cercanos a los obtenidos por centros Ti^{3+} presentes en la fase rutilo más que en la anatasa *Kumar et al. (2006)*. Lo que parece indicar que el espectro RPE puede estar asociado a un nuevo centro de confinamiento de electrones que emerge en la muestra ECT-1023t.

Con el objetivo de explorar, en profundidad la separación de cargas y la posibilidad de transferencia electrónica entre las fases anatasa y rutilo en la muestra ECT-1023t, se realizaron experimentos adicionales bajo luz visible utilizando una fuente de luz LED de (445 nm) con un filtro de corte de radiación por debajo de 420 nm, a 10 K.

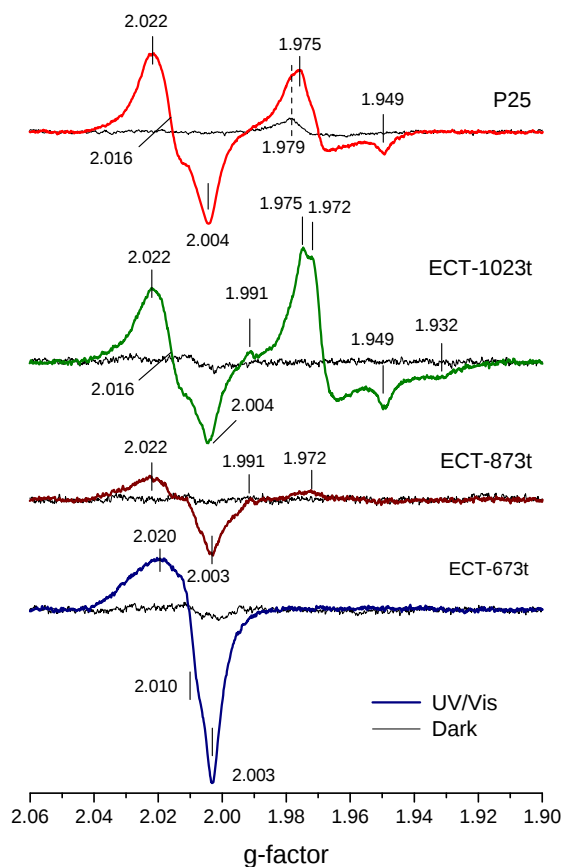


Figura 4.4. Espectro EPR de ECT-673t, ECT-873t, ECT-1023t y P25 en oscuridad (líneas negras) y bajo luz UV/Vis (líneas de colores) a $T = 10$ K.

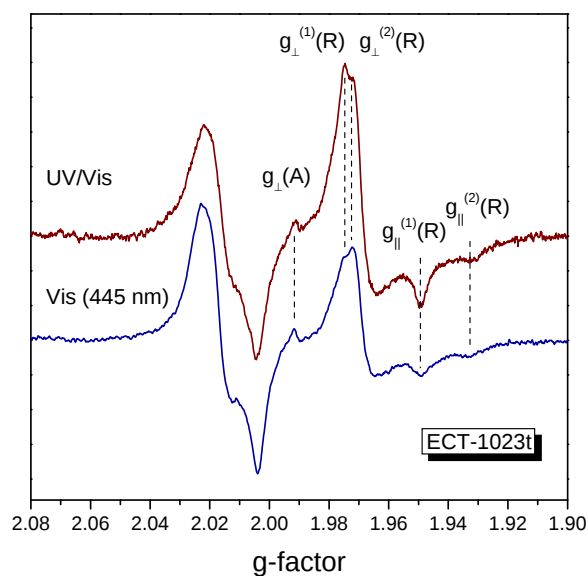


Figura 4.5. Espectro EPR de ECT-1023t bajo luz UV/Vis y luz visible a 10 K.

En la Figura 4.5., se compara el espectro EPR de ECT-1023t bajo luz UV/Vis y luz visible a 10 K. En este caso, las señales relacionadas con radicales oxígeno y iones Ti³⁺ localizados, presentes tanto en centros de confinamiento en la red para la fase anatasa $g_{\perp}(A)$ como rutilo $g^{(1)}$ y $g^{(2)}$ representados en la Figura 4.5, se excitan en la muestra ECT-1023t bajo radiación visible. Aunque la energía de excitación de la luz visible empleada esté próxima al valor de banda prohibida del rutilo o sea incluso menor que la de la fase anatasa, la presencia de un espectro EPR fotogenerado puede ser en principio razonado debido a que los estados electrónicos excitados de los electrones confinados Ti³⁺ poseen una energía del orden de (0.3-0.8 eV) por debajo del límite inferior de la banda de conducción del TiO₂, *Di Valentin et al. (2009); Deskins et al. (2011)*, permitiendo las transiciones electrónicas cuando los fotocatalizadores son iluminados con luz LED con energía próxima o inferior al valor de la banda prohibida. Sin embargo, comparando la intensidad relativa de las dos señales EPR del rutilo, $g_{\perp}(1)(R)$ and $g_{\perp}(2)(R)$, y de la anatasa, $g_{\perp}(A)$, las señales de electrones atrapados revelan apreciables diferencias entre la iluminación con luz UV/Vis y luz visible. Particularmente, la intensidad de la componente $g_{\perp}(2)(R)$ está apreciablemente incrementada, comparada con la $g_{\perp}(1)(R)$, bajo luz visible, lo que implica que la energía del nuevo estado de confinamiento (2) es más bajo que el (1), en relación al punto más alto de la banda de valencia de rutilo. En ese caso, la excitación de electrones se promueve a estos estados de atrapamiento en presencia de luz VIS. Se debe destacar que la intensidad de la señal EPR correspondiente a estados atrapados en la anatasa $g_{\perp}(A)$ es considerablemente más intensa que las correspondientes a estos estados en el rutilo $g_{\perp}(1)(R)$ y $g_{\perp}(2)(R)$, bajo iluminación con luz visible. Esta variación se puede explicar por la rápida transferencia electrónica del rutilo a centros de confinamiento en la estructura cristalina anatasa bajo radiación visible, similar a lo propuesto por Hurim et al en el comercial P25. A pesar de que el relativo mayor tamaño de las partículas anatasa y rutilo en este material puedan llevar a una menor superficie de contacto y por tanto una transferencia de carga más difícil, la relativa disminución de las señales EPR de rutilo especialmente de los estados de confinamiento de más alta energía (1) indica que una sustanciosa fracción de electrones atrapados en la fase rutilo fluyen hacia la fase anatasa en los agregados de ECT, los cuales tienen un mayor tamaño (39 μm) que los de P25 (3 μm) según se muestra en la Figura 4.6. La transferencia electrónica desde

el rutilo a la anatasa bajo luz puede promoverse debido al alineamiento escalonado de bandas energéticas ya que el límite máximo de la banda de valencia en el rutilo está 0.4-0.7 eV por encima del de la anatasa *Shen et al. (2014); Ju et al. (2014)*. Además la mayor concentración de H₂O₂ encontrada en los estudios de degradación del fenol de ECT-1023t comparado con el P25, *Araña et al. (2010)* sugiere la presencia de estos centros de confinamiento de electrones determinados por EPR podrían dar lugar a un incremento en la producción de radicales procedentes de la reducción del H₂O₂ formado a partir de la reducción del O₂ adsorbido. En otro trabajo en el que se medía la formación de •OH tras la adición de H₂O₂ utilizando catalizadores 100% rutilo, mezcla de anatasa y rutilo y 100% anatasa se observó que la concentración de •OH libres aumentaba sólo en las muestras que tenían rutilo por lo parece que la formación de este radical a partir de H₂O₂ tiene lugar mayoritariamente en la fase rutilo *Hirakawa et al. (2007)*, lo que podría justificar un incremento de la fotoactividad de este material cuando la adsorción de los compuestos orgánicos no está favorecida.

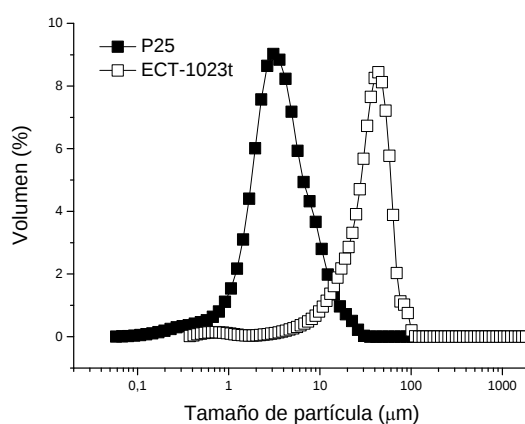


Figura 4.6. Distribución del tamaño de las partículas de P25 y ECT-1023t.

Otro aspecto que se ha considerado en el presente trabajo de Tesis Doctoral es el estudio superficial de los catalizadores mediante espectroscopía FTIR. En la Figura 4.7 se muestran los espectros de todos los catalizadores en la región entre 4000 y 1000 cm⁻¹.

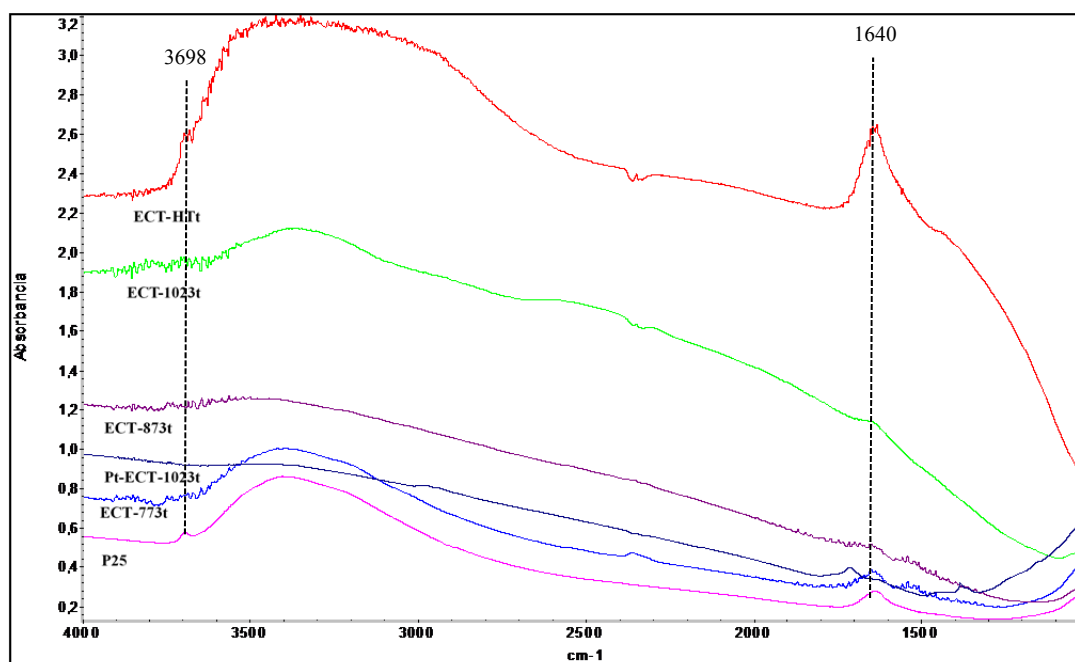


Figura 4.7. Espectros FTIR de los catalizadores de la serie ECT, del P25 t de modificado con Pt

En estos espectros hay que destacar la banda atribuida a los grupos hidroxilos aislados en el P25 y ECT-HT (3698 cm^{-1}), las bandas atribuidas al agua adsorbida ($3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ y 1640 cm^{-1}) y por último la posición de la línea base en cada uno de los catalizadores. La presencia de grupos hidroxilos aislados revela la presencia de defectos o vacantes de oxígeno en la superficie de los catalizadores indicados *Di Valentin et al. (2006)*.

La banda observada en todos los catalizadores a 1640 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión del agua (ν_2), mientras que la banda ancha comprendida entre 3650 and 3000 cm^{-1} se asigna a las vibraciones antisimétrica y simétrica (ν_3) y (ν_1), respectivamente, del modo de estiramiento del agua *Tong et al. (2010); Hind et al. (2003)*. Como se puede observar en la Tabla 4.2 la hidroxilación superficial de los catalizadores calcinados fue inferior a la del preparado por el método hidrotermal. La hidroxilación del ECT-873y resultó ser ligeramente inferior a la del ECT-1023t.

Otro aspecto a destacar de los espectros indicados en la Figura 4.7 es la posición de la línea base. Se ha indicado que la presencia de trampas de electrones superficiales o poco profundas (“*shallow traps*”, defectos superficiales tipo Ti^{3+}), proporcionan un suministro de electrones a la banda de conducción a través de procesos térmicos como

los generados por la radiación infrarroja utilizada para obtener los espectros. Los electrones promovidos a la banda de conducción tienen un comportamiento similar al descrito para electrones deslocalizados en una caja de tres dimensiones con paredes infinitas. La alta densidad de estados generados da lugar a la presencia continua de electrones excitados provocando un incremento de la línea base del espectro infrarrojo *Panayotov et al (2003); Panayotov y Yates (2005); Szczepankiewicz et al (2000); Szczepankiewicz (2002)*.

La posición de la línea base aumenta al aumentar la temperatura de calcinación en los catalizadores ECT-773t, ECT-873t y ECT-1023t. El aumento de la carga negativa superficial en estos catalizadores podría estar influyendo en la disminución de la adsorción del agua. Sin embargo, el ECT-HTt que tiene una temperatura de calcinación menor que el ECT-1023t y que tiene una posición de la línea base más alta que este último tiene a su vez una hidroxilación mayor, por lo que probablemente el tamaño de partícula también puede estar influyendo en la hidroxilación.

Tabla 4.2. Posición de la línea base y altura de la banda O-H a 3500 cm⁻¹.

Muestra	línea base	altura a 3500 cm ⁻¹
P25	0,519	0,349
ECT-HT	2,328	0,835
ECT-773	0,732	0,397
ECT-873	1,192	0,093
ECT1023	1,907	0,188

A continuación, se ha estudiado la actividad fotocatalítica de la serie ECT y del comercial P25 con las cuatro moléculas modelo por sus diferencias de mecanismos de degradación con el objeto de comprender la relación entre el tamaño de partícula y la actividad fotocatalítica.

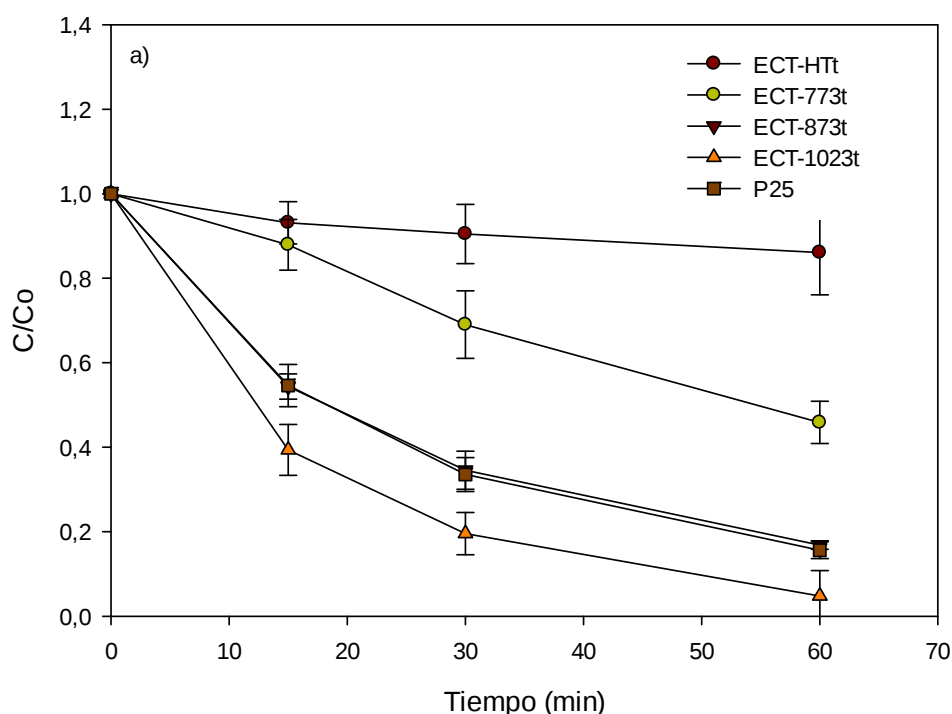
4.3.3 Actividad fotocatalítica

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos en la degradación del fenol, ácido fórmico, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y naranja de metilo. Los

estudios con fenol se han realizado a pH 5 debido a que la mayor mineralización a ese pH. La degradación, sin embargo, es independiente del pH *Matthews y McEvoy (1992)*. Los estudios con ácido fórmico, 2,4 D y naranja de metilo se han realizado a pH 3 dado que en estas condiciones la degradación es más importante. La concentración del sustrato y del catalizador ha sido en todos los casos de 0,53 mM y 1 g L⁻¹, respectivamente.

Fenol

En la Figura 4.8 , se muestran la evolución de la concentración relativa de fenol y de carbono orgánico total en disolución, se han representado frente al tiempo de irradiación utilizando los diferentes catalizadores sintetizados. El comportamiento en la degradación del fenol con el comercial P25 también se ha representado a modo de referencia.



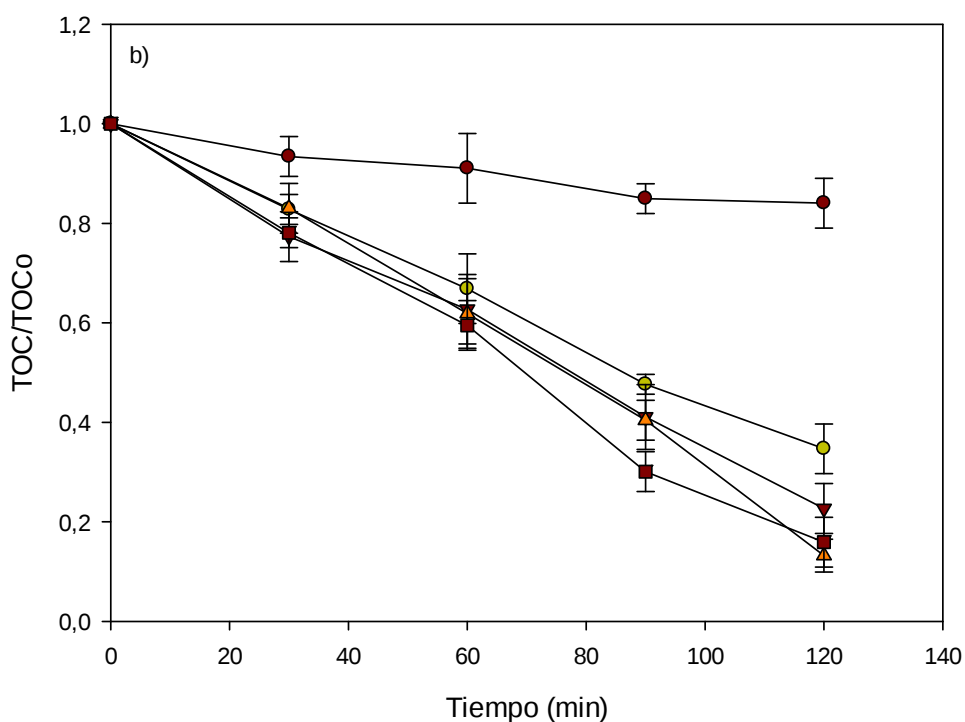


Figura 4.8. Perfil de concentración relativa de la descomposición fotocatalítica (a) y de la mineralización (b) de fenol, en presencia de diferentes fotocatalizadores de TiO₂. (●) ECT-HTt; (●) ECT-773t; (▼) ECT-873t; (■) P25; (▲) ECT-1023t.

La mayor velocidad de degradación del fenol con el fotocatalizador ECT-1023t con respecto a las otras dos muestras calcinadas a menor temperatura ya ha sido previamente publicada, *Araña et al. (2010)*. La muestra sometida a un tratamiento hidrotermal que presenta un área superficial elevada mostró una fotoactividad muy limitada en la degradación de este compuesto. Si se compara la muestra calcinada a 773K con respecto al comercial P25 se observa que, a pesar de tener el mismo tamaño de partícula, la fotoactividad en la degradación del fenol de este catalizador es superior tanto en la degradación como en la mineralización de fenol. Pero la elevada eficacia del P25 con respecto a la degradación del fenol no se puede atribuir sólo a la presencia de rutilo ya que el catalizador ECT-873t apenas presenta fase rutilo y sin embargo presenta una actividad muy parecida al P25 en la degradación de este compuesto. Con respecto al comportamiento en la mineralización se observa que el ECT-1023t tiene una fotoactividad muy similar a la que presenta el comercial P25. *Araña et al. (2010)* observaron que el catalizador ECT-1023t degradaba peor el intermedio catecol que el P25. Con objeto de demostrar si esa disminución en la actividad del ECT-1023t, en cuanto a la mineralización, se debía a su peor comportamiento en la degradación de

moléculas que siguen una cinética por la vía de los huecos fotogenerados, se han realizado experimentos posteriores empleando ácido fórmico como modelo de este tipo de sustratos que siguen una cinética de degradación (eliminación) por huecos.

Ácido fórmico

En la Figura 4.9, la relativa concentración de ácido fórmico en disolución se representa frente al tiempo de irradiación con luz UV para la serie ECT así como para el comercial P25.

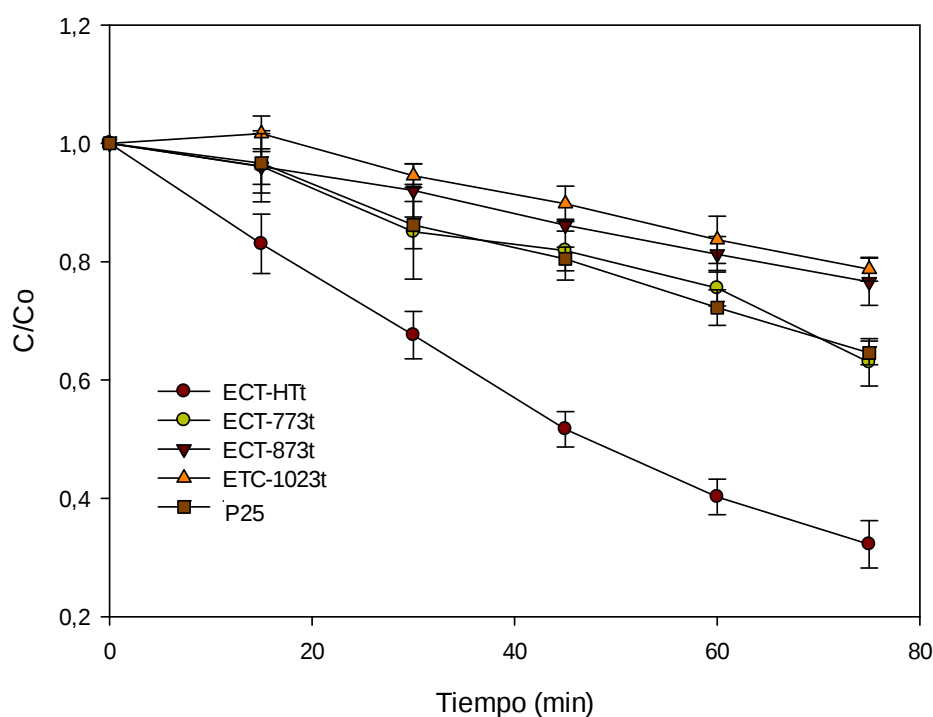


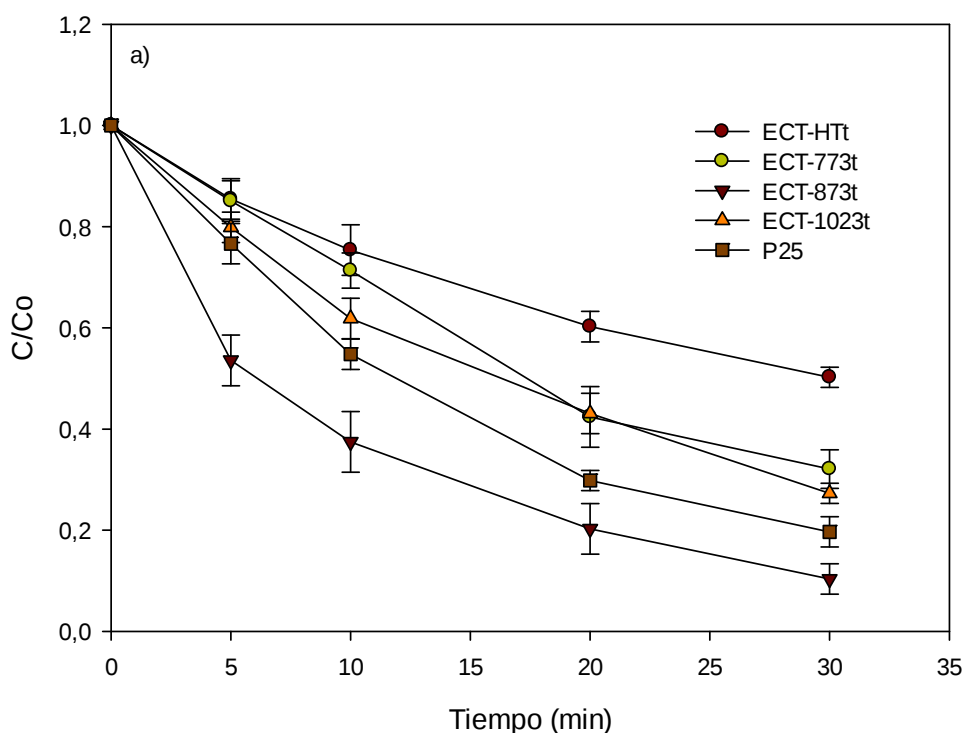
Figura 4.9. Perfil de concentración relativa de la descomposición fotocatalítica de ácido fórmico, en presencia de diferentes fotocatalizadores de TiO_2 . (●) ECT-HTt; (●) ECT-773t; (▼) ECT-873t; (■) P25; (▲) ECT-1023t.

Se observa que la velocidad de degradación de este compuesto a pH 3 aumenta a medida que lo hace el área superficial siendo en este caso el fotocatalizador ECT-HTt el que presenta una mayor velocidad de degradación. Con respecto a los catalizadores calcinados se observa que la velocidad de degradación de este compuesto es bastante inferior comparada con el fotocatalizador sometido a tratamiento hidrotermal y que en

este caso la muestra calcinada a 773k presenta un área superficial parecida a la del comercial P25 y muestra un comportamiento similar a este. Por lo tanto, en la degradación de este tipo de compuestos, tal y como ha sido observado por otros autores, existe una buena correlación entre área superficial y fotoactividad *Ryu y Choi (2008)*. La diferencia observada anteriormente entre la eficiencia en la degradación y la mineralización de fenol utilizando el catalizador ECT-1023t se debe a la peor eficacia de este material en degradar los ácidos alifáticos que se forman como intermedios de fenol.

2,4-D

En la Figura 4.10 se muestra la evolución de la concentración relativa del 2,4-D y la del carbono orgánico en disolución, frente al tiempo de irradiación utilizando los diferentes catalizadores sintetizados y el comercial P25.



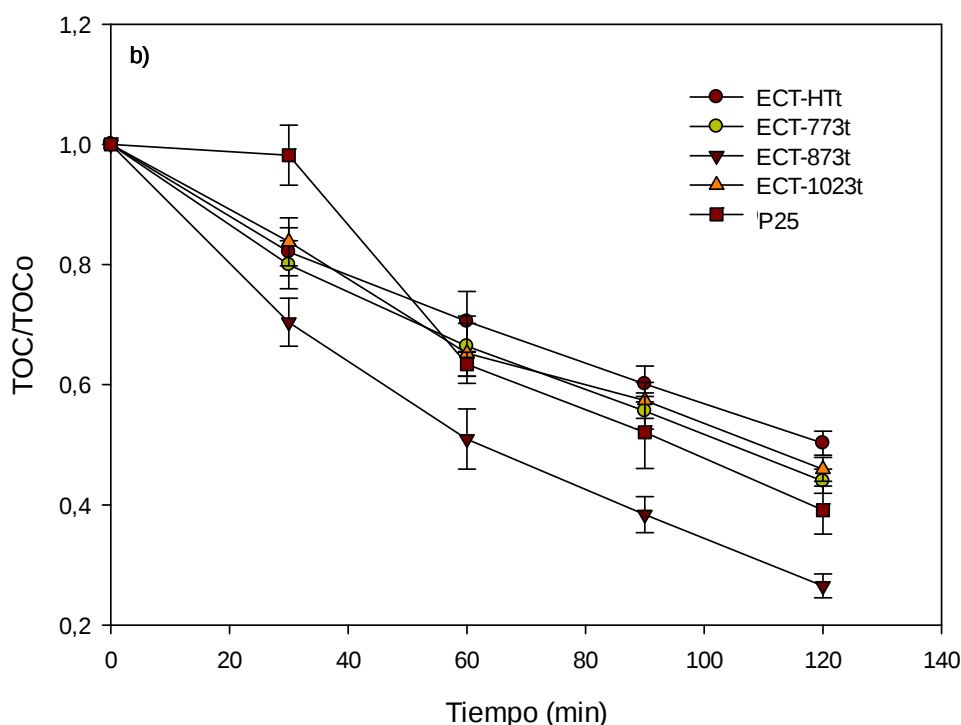


Figura 4.10. Perfil de concentración relativa de la descomposición fotocatalítica (a) y de la mineralización (b) de 2,4-D, en presencia de diferentes fotocatalizadores de TiO_2 (●) ECT-HTt; (●) ECT-773t; (▼) ECT-873t; (■) P25; (▲) ECT-1023t.

Los resultados indican que el catalizador ECT-873t así como el comercial P25 eliminan más eficazmente este tipo de sustratos cuyo mecanismo de degradación implica tanto una transferencia directa de los electrones desde el compuesto al catalizador, como una participación de los radicales hidroxilo o radicales anión superóxido.

Naranja de metilo

La valoración de la efectividad para la fotorreducción de sustratos con los catalizadores sintetizados se estudió mediante la eliminación del naranja de metilo en atmosfera de nitrógeno. Tal y como se dijo anteriormente, el naranja de metilo inicia su transformación fotocatalítica sufriendo una reducción por parte de los electrones

fotogenerados. La fotoactividad siguió la secuencia en orden creciente: ECT-HTt < ECT-773t < P25 < ECT-1023t < ECT-873t.

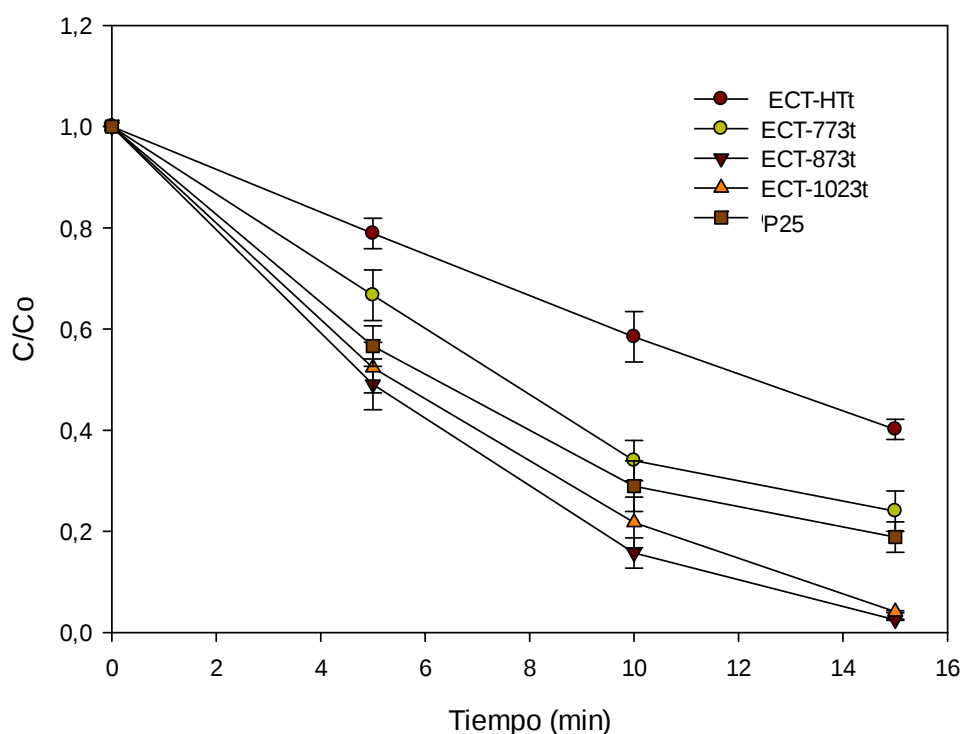


Figura 4.11. Perfil de concentración relativa de la descomposición fotocatalítica del naranja de metilo en presencia de diferentes fotocatalizadores de TiO₂. (●) ECT-HTt; (●) ECT-773t; (▼) ECT-873t; (■) P25; (▲) ECT-1023t

Aunque para los casos de los materiales calcinados a 873K y a 1023K el comportamiento es muy similar, el hecho de ser un compuesto que se adsorbe sobre la superficie a pH 3, la mayor área superficial del ECT-873K comparado con el ECT-1023t permite que haya más moléculas adsorbidas y la degradación sea un poco mejor ya que más moléculas acceden a los electrones fotogenerados los cuales reducen el tinte con la consiguiente ruptura del grupo azo y consecuentemente la desaparición del color. También se ha comparado las constantes de degradación con aire y en atmósfera de nitrógeno del P25 con el ECT-1023t y se ha observado que mientras en el P25 la k^o en atmosfera de aire y en atmosfera de nitrógeno es de $9,85 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $9,79 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente; para el caso del ECT-1023t $1,18 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $1,77 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, parece que la participación de los electrones atrapados es mayor en este material.

4.4 El papel del Pt depositado sobre el ECT-1023t

La deposición superficial de metales afecta significativamente a las propiedades fotoquímicas del TiO₂ sobre el que se deposita. La radiación UV induce a que se produzca un equilibrio entre los niveles de Fermi del TiO₂ y del metal, tal y como se muestra en la Figura 4.12. Los metales tales como Pt, Au y Pd depositados sobre el TiO₂, forman barreras de Schottky en la zona de contacto del metal y el semiconductor y por tanto, actúan como trampas de electrones. *Chandrasekharan y Kainat (2000)*; *Subramanian et al. (2004)* observaron un desplazamiento de -22 mV en el nivel de Fermi en materiales con Au depositado sobre TiO₂. El desplazamiento en el nivel de Fermi favorece la transferencia electrónica en la interfase TiO₂/metal dando lugar a reacciones fotocatalíticas más eficientes. El papel de los metales nobles depositados en forma de islas sobre el TiO₂ como facilitadores de la transferencia de electrones a los oxidantes depende del catalizador sobre el que se depositen así como el compuesto que se ensaya.

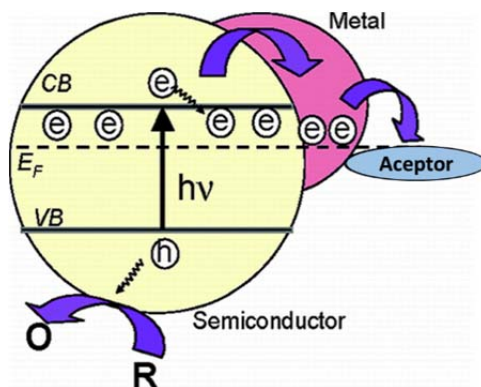


Figura 4.12. Equilibrio del nivel de Fermi en un sistema metal-semiconductor.

Muchos artículos han investigado el efecto del platino depositado sobre el TiO₂. *Ohtani et al. (1997)* encontraron que la deshidrogenación de 2-propanol y la transformación de (*S*)-lisina en suspensiones acuosas y en ausencia de oxígeno no ocurría en ausencia de Pt depositado, pero que las reacciones se incrementaban drásticamente con cargas de platino de hasta 0.3 wt %. *Chen et al. (1999)* observaron un

incremento en la velocidad de degradación de metanol y etanol en el P25 metalizado con respecto al P25 sin modificar. Sin embargo el P25-Pt resultó ser menos fotoactivo en la eliminación de cloroformo. *Crittenden et al. (1997)* también observaron que la fotoactividad del Aldrich TiO₂ puede incrementarse mediante la modificación superficial con un 1 wt % de Pt o Ag, mientras que la impregnación de entre 0.5 y 2.0 wt % de platino disminuía la fotoactividad de este material. Por último, *Sun et al. (2003)* observaron que la deposición de platino mejoraba la actividad en la degradación de fenol de un catalizador como es el Hombikat UV que presenta una elevada área superficial con partículas 100% anatasa de 11 nm. Sin embargo, disminuía la eficiencia en la degradación de este compuesto cuando el platino se depositaba sobre el P25. Estos autores argumentaban que la eficiencia en la separación de cargas en el P25 no puede ser mejorada por la adición de Pt.

En esta sección de este trabajo se estudió el efecto de la deposición de platino sobre el catalizador ECT-1023t y se estudió el efecto en la degradación de fenol, ácido fórmico, el 2,4-D y el naranja de metilo. Para ello, se depositó platino sobre el catalizador ECT mediante fotodeposición siguiendo el método previamente publicado por *Maicu et al (2011)*. En un fotorreactor de inmersión con agitación constante se añaden 400 mL de agua MilliQ, seguidamente se añade 9.2 mL de alcohol isopropílico y se vierten 2 gramos del fotocatalizador que se quiere modificar por fotodeposición. Seguidamente, se coloca una corriente de N₂ para desplazar el oxígeno disuelto y se mantiene durante todo el proceso. Después de 10 minutos se añade la cantidad necesaria de la disolución preparada del precursor, ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado, para conseguir el porcentaje de Pt deseado sobre el fotocatalizador. El volumen de la disolución de precursor de Pt a añadir dependerá de la concentración de dicha disolución, de la masa de fotocatalizador en suspensión y del porcentaje de Pt que se desee que quede al final del proceso fotocatalítico. La disolución de precursor de Pt se prepara disolviendo 1.0207 g del ácido hexacloroplatínico hexahidratado, H₂PtCl₆·6H₂O, en 100 mL. El contenido másico de Pt en esta disolución de precursor es de 3.845 g, por lo que en función de la fracción que se desea fotodepositar sobre la cantidad conocida de fotocatalizador, se puede calcular el volumen de disolución de precursor que hay que adicionar. Como precursor de Pt se utilizó una disolución de ácido hexacloroplatínico (IV) (H₂PtCl₆, Sigma-Aldrich 37.5%Pt). Se preparó una disolución de H₂PtCl₆ (para obtener un porcentaje en peso de un 1.0%) en agua destilada, se añadió isopropanol (98.5%) como agente de sacrificio (0.3 M) a la

disolución se añadió 1g·L⁻¹ de catalizador. La fotodeposición se realizó mediante la iluminación de la suspensión durante 6 horas con una lámpara de media presión de mercurio de 400W (flujo fotónico 2.6×10^{-7} Einstein·s⁻¹·L⁻¹ a una $\lambda < 400$ nm), y con objeto de evitar que el oxígeno compita con la reducción del precursor, se mantuvo una purga continua de nitrógeno a través de toda la suspensión. El catalizador se recogió por centrifugación, se lavó con abundante agua destilada y se secó a 110 °C durante 12 horas.

4.4.1.1 Caracterización estructural.

Las principales características estructurales así como una imagen TEM del catalizador se recogen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades estructurales del Pt/TiO₂

Muestra	Tamaño A	Tamaño R	% A	Área superficial	% atómico de Pt	E de la banda prohibida
ECT- 1023t/Pt	57	86	90	15,80	1,20	2.67

Los tamaños de anatasa y rutilo así como el porcentaje de anatasa no variaron con respecto al TiO₂ sin modificar. El área superficial resultó ser ligeramente más pequeña. El valor de la energía de la banda prohibida disminuyó en 0.3 eV. El efecto plasmónico de los metales sobre el TiO₂ hace que el fotocatalizador fotodopado sea capaz de absorber luz visible y transferir los electrones al TiO₂. *Choi et al. (2010)* demostraron un aumento de la actividad de TiO₂ rutilo dopado con Pt bajo radiación visible ($\lambda > 400$ nm) con respecto al puro en la degradación de azul de metileno y en la oxidación de fenol o yoduro. En ese trabajo, los autores encontraron un desplazamiento en el E° de la banda de conducción de -0.17 V a -0.12 V (vs. ENH) dando lugar a una

disminución en la posición del límite inferior de la banda de conducción y por tanto un mayor acercamiento al nivel de Fermi del Pt.

En la siguiente figura se muestran distintas imágenes TEM del catalizador ECT-1023t/Pt donde se observan las nanopartículas de Pt sobre el catalizador.

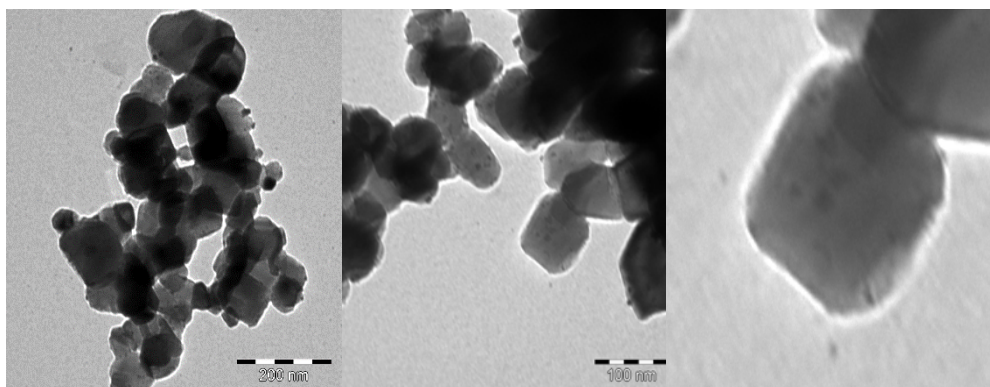


Figura 4.13. Imágenes TEM y detalle de una partícula del ECT-1023t/Pt.

Se observa que el Pt se ha depositado sobre todas las caras del semiconductor. El tamaño medio de las partículas de platino depositadas y el porcentaje de dispersión fueron 4.03 nm y 42.5%, respectivamente.

Se ha realizado también un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para identificar en qué estado de oxidación se encuentra el platino en la muestra (Figura 4.14).

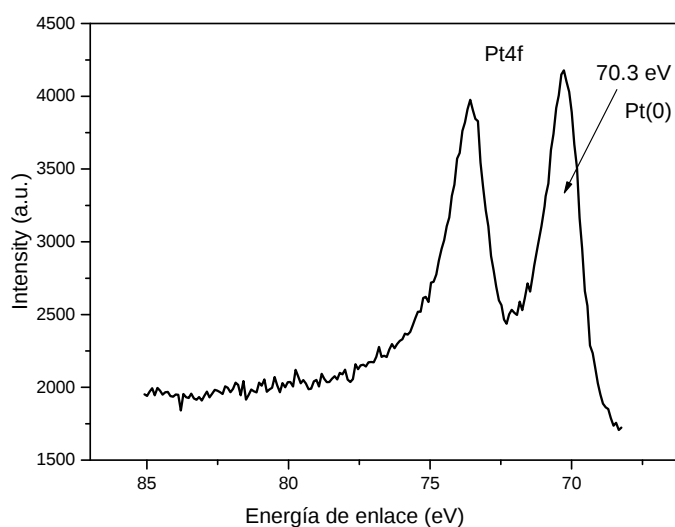


Figura 4.14. Espectro XPS de Pt_{4f}

En el espectro de XPS del catalizador ECT-1023t/Pt se puede observar que el metal se encuentra presente principalmente como platino metálico, Pt (0), cuyo doblete característico aparece a unos valores de energías de enlace de ca. 70.3 y 73.6 eV.

4.4.1.2 Actividad fotocatalítica

El efecto de la actividad fotocatalítica tras la adición de Pt sobre el ECT-1023 se ha estudiado sobre fenol, ácido fórmico, 2,4-D y naranja de metilo. Los perfiles de degradación del fenol con el ECT-1023t y del ECT-1023/Pt se muestran en la Figura 4.15.

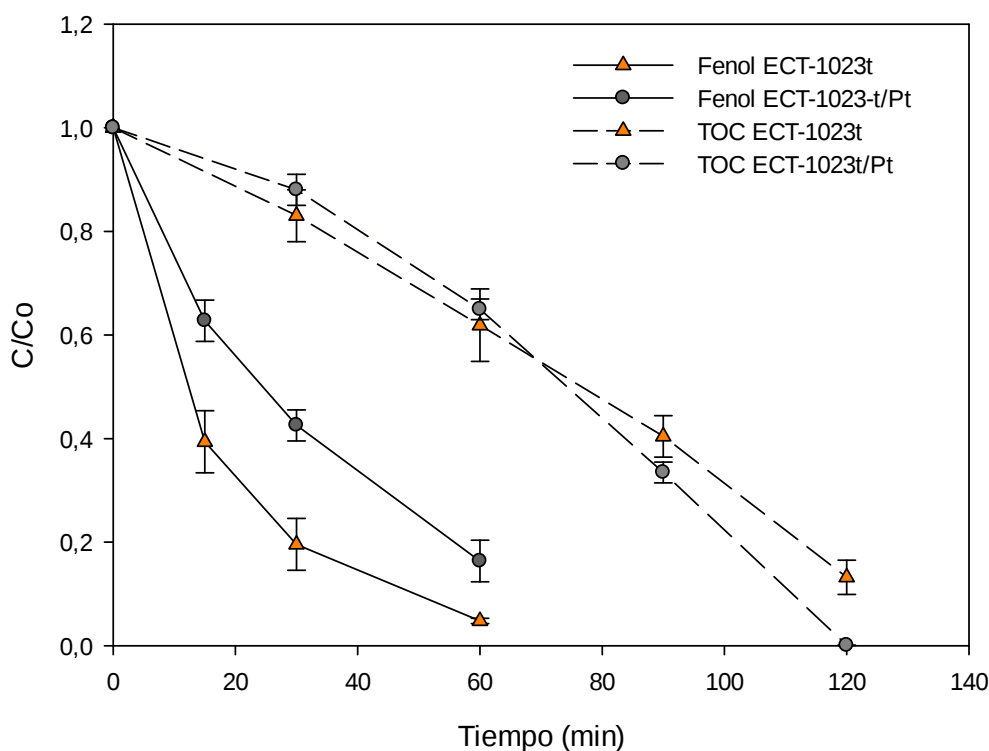


Figura 4. 15. Perfiles de degradación de fenol y mineralización con respecto al tiempo con ECT-1023t y ECT-1023t/Pt

Los resultados muestran que mientras la degradación de fenol es más lenta al depositar el Pt sobre el catalizador, la mineralización, sin embargo es más rápida. La mineralización cambia la tendencia a partir del minuto 90. Cuando el fenol ya se ha degradado casi completamente. Lo que lleva a pensar que la eficiencia del catalizador

platinado en la degradación de ácidos alifáticos es superior. Para comprobar tal afirmación se estudió el comportamiento de este material en la degradación de ácido fórmico (Figura 4.16).

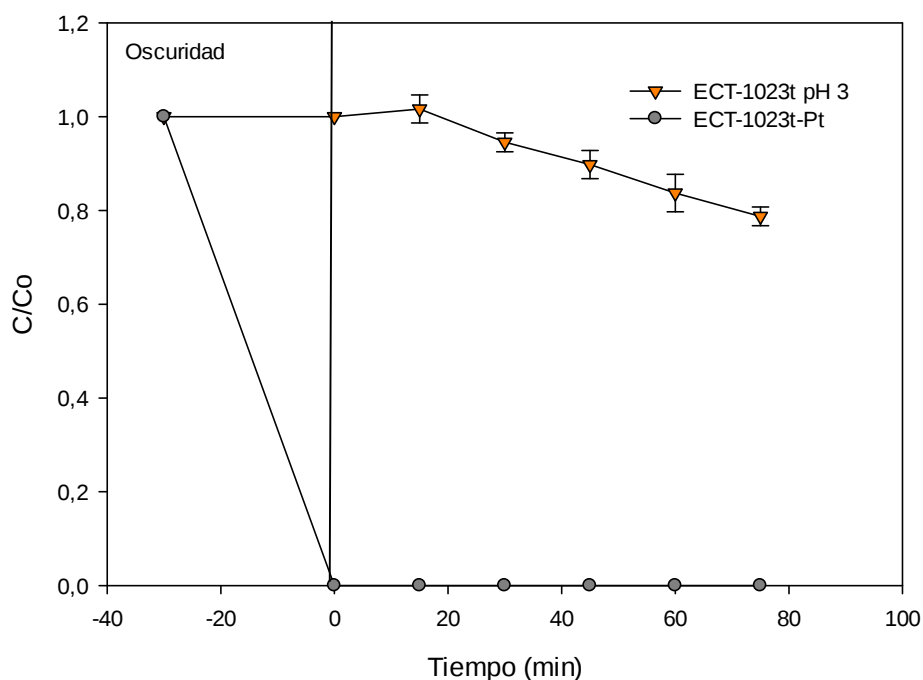


Figura 4.16. Perfiles de degradación de ácido fórmico con respecto al tiempo con ECT-1023t y ECT-1023t/Pt.

La desaparición del ácido fórmico con el catalizador ECT-1023t ocurre en ausencia de luz durante el tiempo de adsorción. Para comprobar que este resultado se debe a una simple adsorción sobre el material, o que se produce la oxidación del mismo, se realizó un experimento en oscuridad pero en atmósfera inerte y se comprobó que el ácido fórmico permanece sin degradar en atmosfera inerte. La oxidación catalítica de ácidos alifáticos en presencia de Pt soportado sobre TiO_2 ya fue observada por *Dükkanci y Gündüz (2009)*.

Posteriormente se estudió el efecto del Pt utilizando el herbicida 2,4-D. Los resultados se muestran en la Figura 4.17.

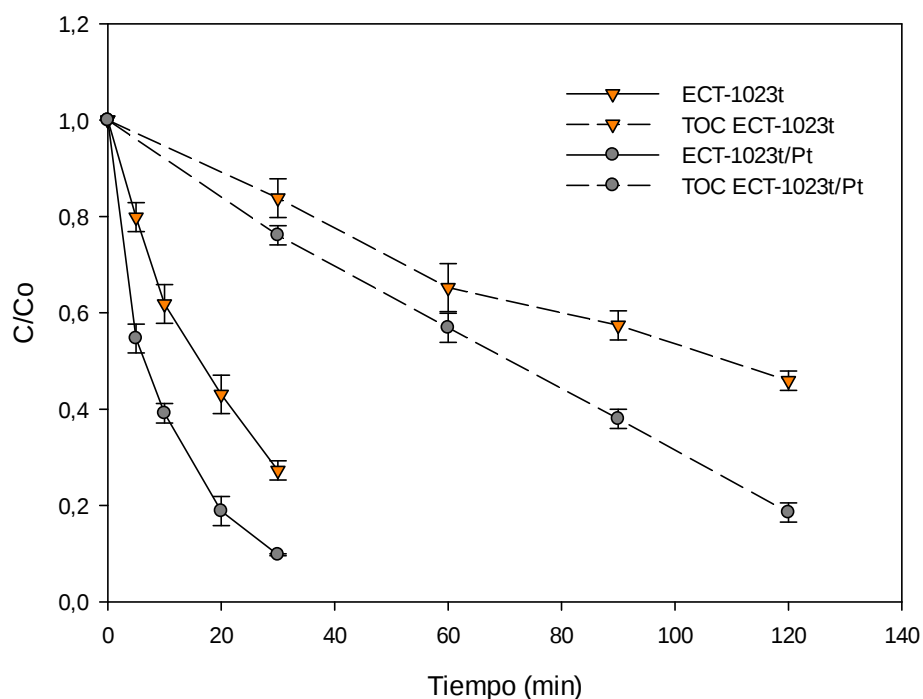


Figura 4.17. Perfiles de degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) con respecto al tiempo con ECT-1023t y ECT-1023t-Pt.

Se observa que la presencia de Pt mejora la degradación y la mineralización del 2,4-D a pH 3 ya que la molécula está adsorbida sobre la superficie. En un trabajo anterior, se observó que las diferencias en la degradación de este compuesto con este catalizador a pH 3 y a pH 7 no son significativas mientras que su eliminación utilizando el comercial P25 requería la adsorción de este compuesto previa a su degradación *Seck et al (2012)*. Cuando este compuesto no está fuertemente adsorbido sobre el ECT-1023t el mecanismo de degradación transcurre a través de radicales que difunden al medio de disolución como en el caso del fenol. La velocidad de degradación de este compuesto a pH 7 utilizando el catalizador ECT-1023t/Pt debería ser más lenta al igual que ocurre con el fenol. En la Figura 4.18 se han comparado las constantes cinéticas de degradación y de mineralización utilizando ECT-1023t y el modificado con Pt a pH 3 y pH7.

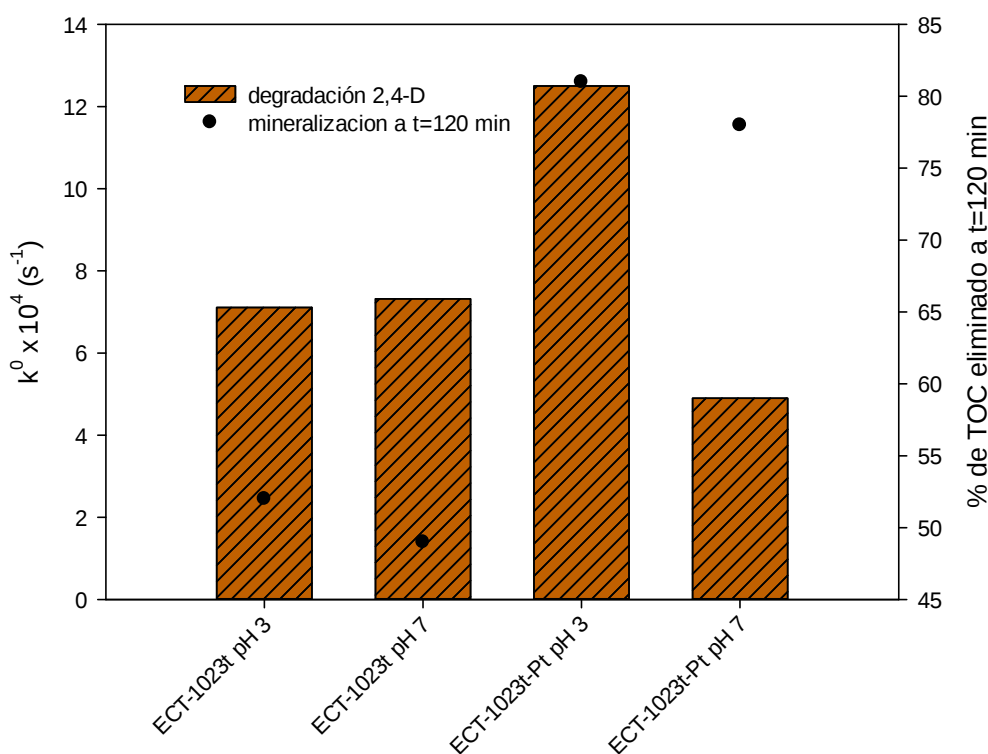


Figura 4.18. Constante aparente de degradación del ECT-1023t y del modificado con Pt a pH 3 y a pH 7.

Los resultados muestran que efectivamente la presencia de Pt empeora la degradación de este pesticida cuando la adsorción no está favorecida y, sin embargo mejora la degradación cuando si lo está. *Lee y Choi (2005)* estudiaron la generación de corriente fotoinducida (I_{ph}) en una suspensión de P25 sólo y con Pt depositado con objeto de investigar los efectos de la presencia de Pt en la transferencia electrónica a la interfase TiO₂-agua. Los valores de I_{ph} fueron 225 $\mu\text{A cm}^{-2}$ y 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para el P25 y el P25-Pt, respectivamente en presencia de 1 mM de TCE y aire. Adicionalmente, en algunos estudios donde se comparaba la eficiencia en la degradación de TCE, el cual se degrada vía reducción con los electrones fotogenerados para dar lugar al radical $\bullet\text{CCl}_2\text{CO}_2^-$ con TiO₂ y Pt-TiO₂ se mostró un efecto negativo en la reducción de este compuesto de las muestras con partículas de Pt depositadas. *Chen et al. (1999)*; *Driessen y Grassian (1998)*. En este último trabajo se justificaba el efecto negativo de la presencia de Pt sobre la degradación del Tricloroetileno (TCE) debido a un bloqueo de los centros Ti³⁺ por las partículas de Pt. Por lo tanto, al igual que ocurría en el P25, la

presencia de Pt empeora los compuestos cuya degradación se produce, en gran medida, por la reducción del O₂ para producir radicales $\cdot\text{OH}$ a partir del H₂O₂.

4.5 Efecto del porcentaje de anatasa y rutilo

En el apartado anterior de la tesis se observó que en el caso de fenol la presencia de un porcentaje de rutilo favorecía la eliminación de fenol, mientras que en la degradación del resto de los compuestos, los catalizadores 100% anatasa parecían funcionar mejor. La presencia de rutilo parece que favorece la actividad fotocatalítica en la eliminación de compuestos que se adsorben poco sobre la superficie del catalizador. Algunas investigaciones anteriores en cuanto al efecto de la presencia anatasa y/o rutilo en la fotoactividad de distintos TiO₂ se resumen a continuación. *Hirakawa et al (2007)* demostraron que la presencia de rutilo hacía que se produjeran más radicales $\cdot\text{OH}$ a partir de la reducción de H₂O₂ en la superficie del fotocatalizador. *Ding et al. (2000)*; *Fernandes-Machado y Santana (2005)*, por su parte, estudiaron la fotoactividad de P25 tras someterlo a calcinación a diferentes temperaturas y observaron que, al disminuir el porcentaje de anatasa por debajo del 20%, la efectividad de este fotocatalizador en la degradación de fenol disminuía. Por otro lado, *Sclafani y Herrmann (1996)* referenciaron que la densidad de grupos hidroxilos adsorbidos daba lugar a un mayor número de radicales adsorbidos en la superficie de anatasa con respecto al rutilo, lo que provocaba una mayor fotoactividad de la fase anatasa. Un resultado similar fue publicado por *Augustynski (1993)*, donde se observaba que especies peroxo enlazadas en la superficie de anatasa no se encontraban en la superficie de rutilo. Sin embargo, varios autores han publicado que la fase rutilo puede ser más activa que la anatasa para determinados procesos *Ding et al. (2000)*; *Ohno et al. (2001)*; *Torimoto et al. (2002)*. En cuanto al efecto sinérgico de la presencia de un porcentaje de rutilo tiene en la fotoactividad del material, *Bakardjieva et al. (2005)* sintetizaron a partir de TiOSO₄ y urea, un material con un porcentaje de 77.4% de anatasa y 22,6% de rutilo calcinado a 825°C en aire. La presencia de ese porcentaje de rutilo mejoró la fotoactividad en la degradación del 4-clorofenol frente a los catalizadores calcinados a menos temperatura y que contenían sólo anatasa. Sin embargo, en todos estos estudios donde se comparaba el efecto de la presencia o no de rutilo y el porcentaje de rutilo en la mezcla de fases adecuado para mejorar la actividad fotocatalítica del material, el

tamaño de partícula de los catalizadores 100% anatasa es inferior al de los que contienen mezcla de los dos polimorfismos. Por otro lado, como ya se mencionó en la introducción de esta tesis doctoral, en el artículo *Ohtani et al. (2010)*, los autores no encontraron efecto sinérgico por la presencia del rutilo en el P25 en la degradación de ácido acético en agua. El hecho de que no tenga un efecto sinérgico en la degradación del ácido acético, cuyo mecanismo de acción, si está adsorbido sobre la superficie, es vía huecos atrapados no significa que no lo pueda tener en la degradación de otros compuestos orgánicos, como por ejemplo, fenoles.

En el caso de los catalizadores de la serie ECT, los estudios EPR realizados sobre la muestra ECT-1023t pusieron de manifiesto que la presencia de rutilo en el catalizador daba lugar a nuevos centros de confinamiento de electrones en la fase rutilo que favorecían los procesos de fotocátalisis en agua. Sin embargo, este material sólo contenía un 10 % de rutilo.

Dado que una mayor presencia de rutilo parece favorecer la generación de radicales hidroxilos y por tanto la degradación de compuestos que se degradan principalmente por esa vía, en este apartado se han sintetizado materiales con un mayor contenido de rutilo pero intentando no modificar en tamaño de las partículas anatasa. Para ello se utilizaron diferentes ácidos durante el proceso de síntesis. Varios trabajos anteriores demostraron que utilizando diferentes ácidos durante la síntesis del TiO₂ se puede modificar la proporción de anatasa o de rutilo en el TiO₂. Los ácidos pueden actuar como catalizadores modificando la velocidad y la extensión de las reacciones de hidrólisis y condensación, la morfología de las partículas, la transformación de fases y la estructura del material condensado. *Khan y Berk (2014)* observaron que aumentando la concentración de ácido fórmico en la síntesis se retrasaba la transformación de anatasa a rutilo. Por su parte, *Li et al. (2015)* utilizaron ácido nítrico para controlar el tamaño inicial de las partículas y obtuvieron partículas anatasa que se transformaban en rutilo en gran medida, a temperaturas por encima de 873K. *Zhang et al. (2002)* obtuvieron distintas formas cristalinas en función del tipo de ácido utilizado. Cuando utilizaron ácido nítrico obtuvieron partículas de fase anatasa y cuando añadían ácido sulfúrico o fosfórico obtuvieron partículas amorfas de forma esférica. En otro trabajo *Liu et al (2008)* mantuvieron la forma anatasa utilizando ácido cítrico o tartárico mientras que utilizando ácido acético obtenían partículas 100% rutilo. *Khan y Berk*

(2014), publicaron que una concentración elevada de ácido fórmico, favorecía la formación de grupos $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ en vez de grupos $\text{Ti}-\text{OH}$. Debido a la repulsión entre los grupos la deshidratación apenas sucedía y los octaedros tendían a compartir las esquinas dando lugar a estructuras tipo anatasa. Sin embargo cuando la concentración de este ácido no era muy elevada los octaedros se agrupaban compartiendo los vértices y las aristas y tendían a formar estructuras tipo brookita y rutilo, tal y como se ha representado en la Figura 4.19.

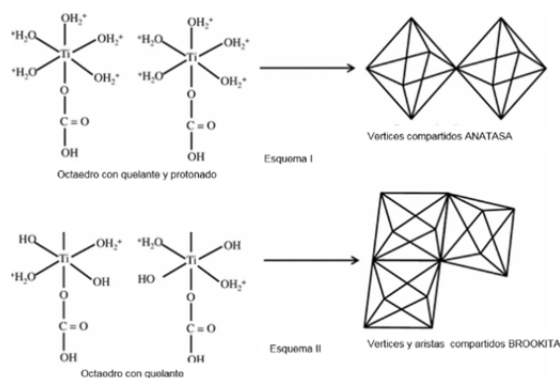


Figura 4.19. Representación esquemática de la formación de anatasa o brookita desde octaedros modificados con agentes quelantes y en presencia de elevado o moderado medio ácido.

Cuando las partículas primarias son más pequeñas al someterse a sinterización tardarán más tiempo en alcanzar el tamaño crítico de transformación de fase. En este apartado se ha estudiado el efecto que tiene el utilizar diferentes ácidos, añadidos durante el proceso de síntesis, sobre la transformación de anatasa a rutilo.

4.5.1 Preparación de catalizadores

La preparación de catalizadores se realizó mediante la sustitución del ácido cítrico en la síntesis, por ácido nítrico, sulfúrico o acético hasta $\text{pH}=1.80$. El resto de la síntesis se realizó de forma similar. La calcinación se realizó a 1023K . La nomenclatura que se ha utilizado para los materiales modificados por la adición de ácidos ha sido

ENT-1023t, al sintetizado con HNO₃, EST-1023t al sintetizado con H₂SO₄ y, por último, EAT-1023t al preparado con CH₃COOH.

4.5.2 Caracterización morfológica y estructural

A continuación, en la Tabla 4.4 se muestran dos datos de difracción de rayos X (DRX) de los materiales sintetizados. En ella se especifican los porcentajes de fase anatasa encontrados en las muestras, así como el tamaño de cada una de las fases. El área superficial y el valor de la energía de la banda prohibida también se han incorporado.

Tabla 4.4. Propiedades estructurales de los catalizadores sintetizados utilizando distintos tipos de ácidos.

Muestra	Ácido	Tamaño A	Tamaño R	% A	Área* (m ² /g)	E (eV) ** E ** (eV)(ev)
ET-1023t	--	51	68	51	18,4	3,02
EAT-1023t	Acético	58.1	87	14	17.3	2.87
ENT-1023t	Nítrico	61.3	84.8	35	19.3	2.87
ECT-1023t	Cítrico	57.0	86.3	91.5	18.1	2.97
EST-1023t	Sulfúrico	58	85	86	14,9	2.93

*Área superficial BET

**Energía de la banda prohibida

El TiO₂ preparado utilizando ácido acético experimenta una transformación a rutilo importante, ya que sólo mantiene un 14% de fase anatasa. Con respecto a la

síntesis sin añadir ningún ácido, la adición tanto de ácido cítrico como de ácido sulfúrico retrasa la temperatura de aparición de la fase rutilo. En el caso del EST-1023t la proporción anatasa y rutilo fue de 86-14, un porcentaje más parecido al del Evonik P25 que es 80-20. La adición de ácido nítrico favorece también la transformación de anatasa en rutilo ya que con este ácido se mantiene solamente un 35% de anatasa a 1023K. Los tamaños de partícula anatasa en todos los catalizadores sintetizados en presencia de ácido fueron superiores al catalizador base. Las áreas superficiales resultaron ser muy parecidas, siendo el área de catalizador calcinado en presencia de sulfúrico un poco inferior. Los valores de energía de la banda prohibida fueron propios de catalizadores con presencia de fase rutilo. Existe una correlación entre el valor de energía de la banda prohibida y el porcentaje de fase rutilo existente en los catalizadores preparados con ácidos.

A continuación, en la Figura 4.20 se muestran las imágenes de TEM de los catalizadores sintetizados.

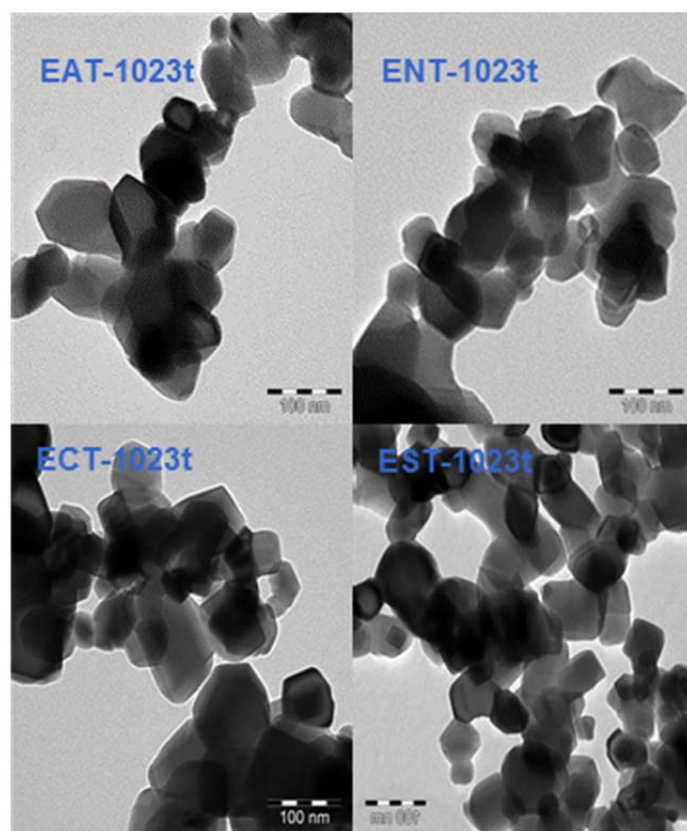


Figura 4.20. Imágenes TEM de los catalizadores preparados con ácido acético (EAT-1023t), ácido nítrico (ENT-1023t), ácido cítrico (ECT-1023t) y ácido sulfúrico (EST-1023t).

Los tamaños observados en las imágenes TEM concuerdan con los determinados mediante DRX. Además se observa que las partículas de anatasa mantienen una estructura poliédrica con elevada superficie de la cara 001.

4.5.3 Actividad fotocatalítica

Los resultados de la evolución de la concentración remanente de fenol en el agua en función del tiempo de reacción, utilizando los catalizadores sintetizados mediante la adición de distintos ácidos, se muestran en la Figura 4.21.

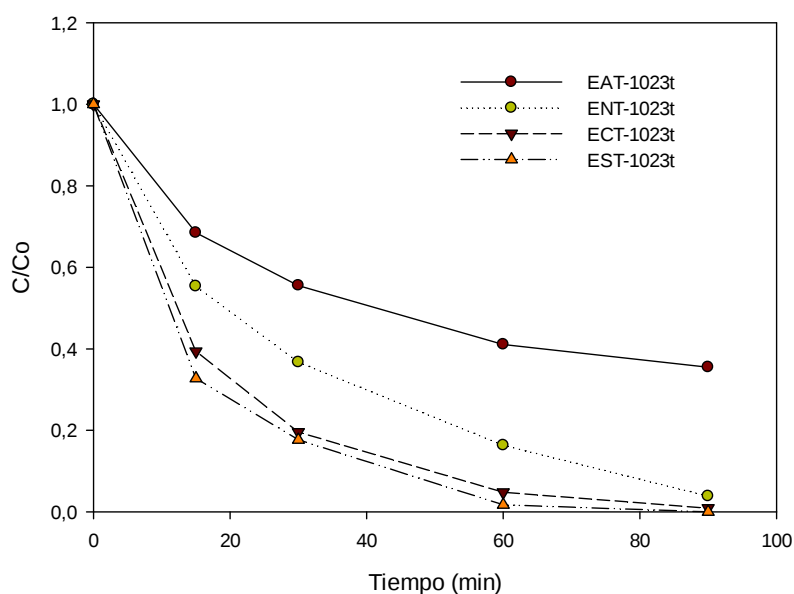


Figura 4.21. Evolución de la concentración de fenol remanente en disolución frente a la concentración inicial en función del tiempo de reacción utilizando el catalizador sintetizado añadiendo ● ácido acético, ● ácido nítrico, ▼ ácido cítrico y ▲ ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos en cuanto a la mineralización de fenol se han puesto de manifiesto mediante la medida experimental de la evolución temporal del contenido de carbono orgánico total relativo, y se ha representado en la Figura 4.22.

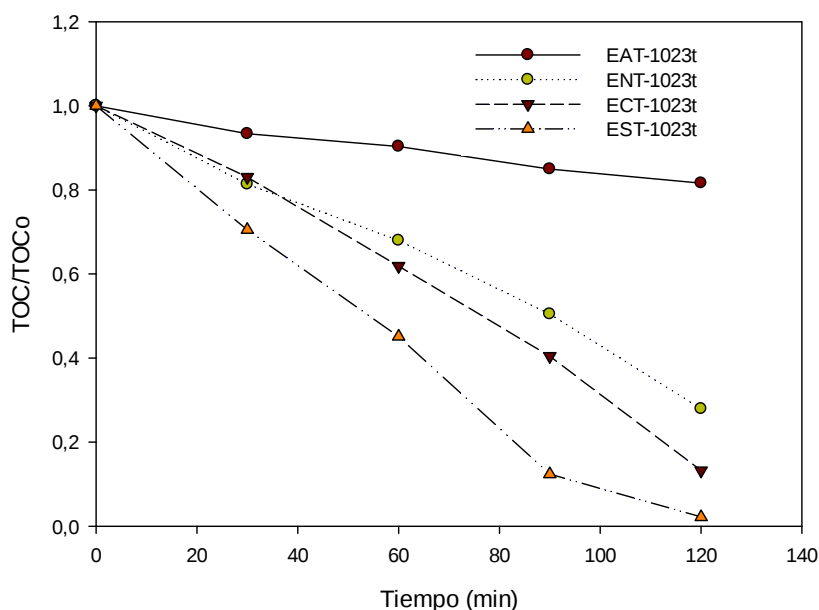


Figura 4.22. Evolución de la mineralización de fenol frente a la concentración inicial en función del tiempo de reacción utilizando el catalizador sintetizado añadiendo ● ácido acético, ● ácido nítrico, ▼ ácido cítrico y ▲ ácido sulfúrico.

En la Tabla 4.3 se detallan las constantes cinéticas de degradación y de mineralización de fenol utilizando los catalizadores con diferente proporción de anatasa y rutilo, así como, las constantes cinéticas utilizando el comercial P25.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas de degradación y de mineralización de fenol utilizando catalizadores con diferente porcentaje de fase anatasa.

Muestra	$k_{\text{DEG}} (10^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{\text{MIN}} (10^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$
EAT-1023t	2,21	0,29
ENT-1023t	5,77	1,51
ECT-1023t	8,51	2,21
EST-1023t	9,32	5,22
P25	4,00	2,57

La constante de velocidad de degradación de fenol con la muestra EST-1023t fue ligeramente superior al ECT-1023t, $9,32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ frente a $8,51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo las diferencias en cuanto a la mineralización del fenol son más notables $2,21 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ utilizando el fotocatalizador preparado con cítrico y $5,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ utilizando el preparado con sulfúrico. La eliminación de fenol utilizando el catalizador preparado con nítrico

presentó una elevada fotoactividad a pesar del poco porcentaje de fase anatasa que presenta (35%) siendo esta incluso superior a la del comercial P25. El fotocatalizador que presenta menor fotoactividad fue el preparado utilizando el ácido acético el cual presenta solamente un 14% de fase anatasa. Yan et al. (2005) sintetizaron distintos TiO₂ controlando la proporción de anatasa y rutilo de los mismos mediante diferentes proporciones de SO₄²⁻ como anión quelante. El catalizador que mostró una actividad más elevada fue el que contenía un porcentaje de anatasa de 74.2%. Su et al. (2011) también encontraron un efecto sinérgico entre la anatasa y el rutilo pero en su caso un TiO₂ con un 60% de anatasa y un 40% de rutilo resultó ser, la mejor combinación para la eliminación de azul de metileno. En los catalizadores sintetizados que presentan un elevado tamaño de partícula parece que un porcentaje de rutilo de 14% elimina mejor los intermedios de fenol.

4.6 Comparación de resultados y conclusiones

En los apartados anteriores se han descrito las propiedades físico-químicas de los diferentes catalizadores y su eficiencia en la degradación de diferentes sustratos. En este apartado se comparan y relacionan todos los resultados obtenidos con objeto de determinar qué parámetros influyen de forma determinante en los diferentes catalizadores en función del mecanismo de degradación. Para realizar esta comparación se han normalizado todos los parámetros estudiados. Es decir, cada uno de los parámetros se ha dividido por el resultado de mayor valor. En la Tabla 4.4 se muestran los valores normalizados.

Tabla 4.4. Valores normalizados de los parámetros físico-químicos de los fotocatalizadores

Muestra	Tamaño Anatasa	Tamaño rutilo	Anatasa (%)	Posición línea base	Hidroxilación superficial
P25	0,37	0,38	0,8	0,29	0,22
ECT-HTt	0,12	0	1	1	1
ECT-773t	0,38	0	1	0,23	0,31
ECT-873t	0,65	0	1	0,16	0,51
ECT-1023t	1	1	0,91	0,11	0,82

En la Figura 4.23 se comparan las constantes de velocidad de degradación del ácido fórmico y los valores del producto del área superficial normalizada de cada catalizador por su porcentaje de fase anatasa.

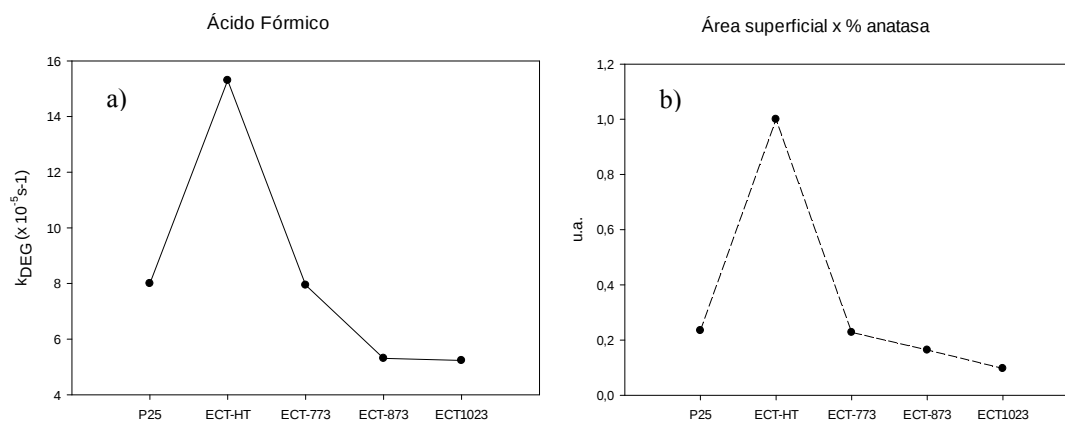


Figura 4. 23. a) Comparativa de la constante de degradación del ácido fórmico y b) valor del producto del área normalizada por el porcentaje de fase anatasa de los materiales estudiados.

El análisis de los parámetros estructurales indica que la evolución de las constantes de degradación se correlaciona bastante bien con el producto del área superficial normalizada de cada catalizador por su porcentaje de fase anatasa. Es decir, a partir de estos resultados se puede concluir que:

1- La degradación del ácido fórmico está favorecida en aquellos catalizadores con mayor área superficial y mayor contenido porcentual de anatasa.

El mecanismo de degradación del ácido fórmico se ha descrito que tiene lugar principalmente por medio de su reacción directa con los huecos. Por tanto, la interacción directa de la molécula con la superficie es fundamental y obviamente esta es mayor al aumentar el área superficial.

En la Figura 4.24 (a) se muestran las constantes de velocidad de degradación del fenol con los diferentes catalizadores. Analizando los diferentes parámetros estudiados en este capítulo se ha observado que la suma los parámetros normalizados del tamaño

de partícula de la fase anatasa y del tamaño de rutilo (Figura 4.24 b) se obtiene una secuencia prácticamente idéntica a la obtenida de las constantes de degradación del fenol. Es decir, a partir de estos resultados se puede concluir que:

2- La degradación del fenol está favorecida con catalizadores con mayor tamaño de partícula

El mecanismo de degradación del fenol, como se ha indicado en secciones anteriores, comienza por el ataque de los radicales hidroxilos a la superficie del catalizador. Se ha indicado que en catalizadores con presencia de las fases anatasa y rutilo se favorece la separación de las cargas por la migración de los huecos generados en la fase anatasa hacia la fase rutilo. Un tamaño grande de las partículas de rutilo pueden facilitar el contacto con las partículas de anatasa y de esta forma favorecer la separación de las cargas.

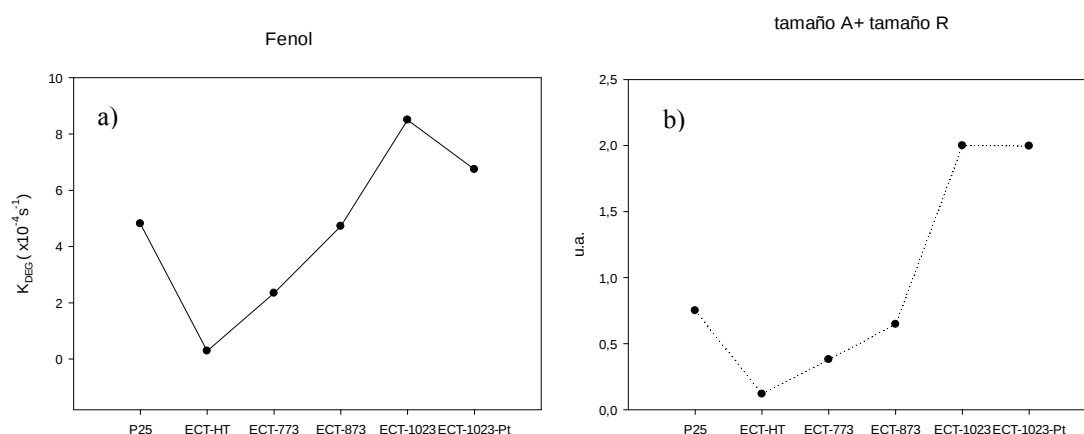


Figura 4.24 a) Comparativa de la constante de degradación del fenol y b) valor del tamaño de fase anatasa usado al tamaño de fase rutilo de los materiales estudiados.

En la Figura 4.25 y 4.26 se comparan las constantes de velocidad de degradación del 2,4-D y naranja de metilo. En ambos casos dichas constantes se correlacionan bastante bien con la suma del tamaño de partícula de anatasa con la inversa del valor normalizado de la hidroxilación y la línea base. Es decir, a partir de estos resultados se puede concluir que:

3- Las velocidades de degradación del 2,4-D y naranja de metilo están favorecidas por el tamaño de partícula de la fase anatasa y con el menor grado de hidroxilación y por la presencia de trampas superficiales de electrones.

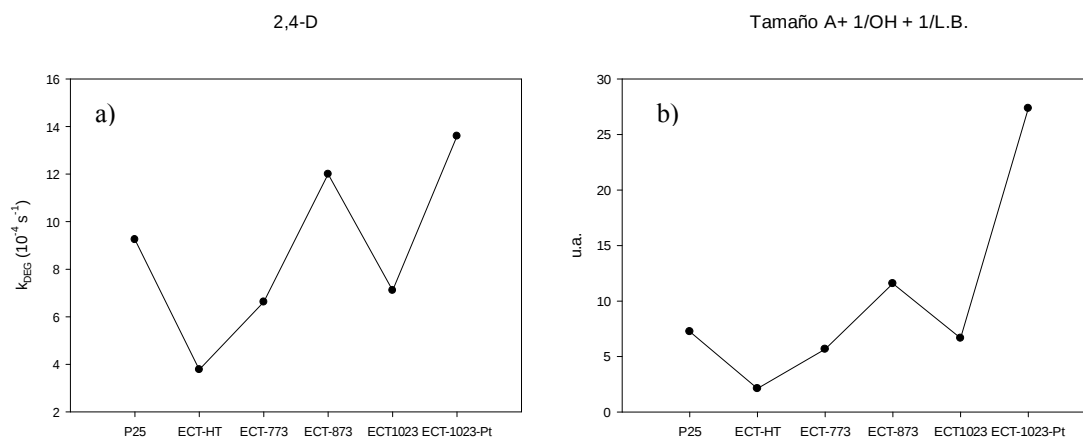


Figura 4.25. a) Comparativa de la constante de degradación del ácido 2,4-D y b) valor de la suma del tamaño de anatasa sumado al inverso de los grupos hidroxilo y a la inversa de la línea base de los materiales estudiados.

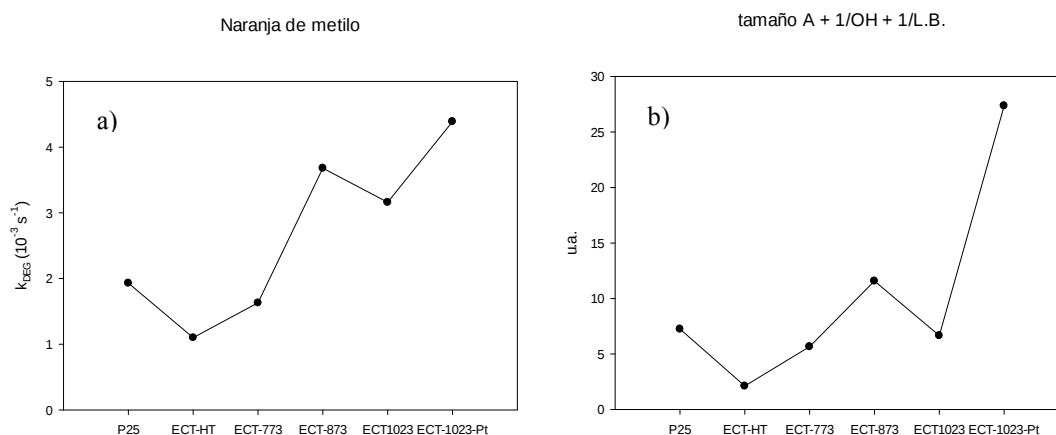


Figura 4.26. a) Comparativa de la constante de degradación del naranja de metilo y b) valor de la suma del tamaño de anatasa sumado al inverso de los grupos hidroxilo y a la inversa de la línea base de los materiales estudiados.

En el 2,4-D, que se degrada por su reacción con los huecos y por medio de radicales hidroxilo, se aprecia que intervienen algunos de los parámetros que son importantes en la degradación del fórmico y del fenol pero de diferente forma e intensidad. En cuanto a las partículas de anatasa es importante el tamaño de partícula y menos la presencia de grupos hidroxilo y la posición de la línea base.

4.7 Referencias

- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., González Díaz, O., Navío, J. A., Macías, M. 2010. Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (1-2), 346-354.
- Augustynski, J. 1993. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta* 38 (1), 43-46.
- Balázs, N., Srankó, D. F., Dombi, A., Sipos, P., Mogyorósi, K. 2010. The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 2: The key synthesis parameters influencing the particle shape and activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (3-4), 569-576.
- Balázs, N., Mogyorósi, K., Srankó, D. F., Pallagi, A., Alapi, T., Oszkó, A., Dombi, A., Sipos, P. 2008. The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (3-4), 356-362.
- Berger, T., Sterrer, M., Diwald, O., Knözinger, E. 2005. Charge trapping and photoadsorption of O₂ on dehydroxylated TiO₂ nanocrystals - An electron paramagnetic resonance study. *ChemPhysChem* 6 (10), 2104-2112.
- Berger, T., Sterrer, M., Stankic, S., Bernardi, J., Diwald, O., Knözinger, E. 2005. Trapping of photogenerated charges in oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C* 25 (5-8), 664-668.
- Bernardini, C., Cappelletti, G., Dozzi, M. V., Selli, E. 2010. Photocatalytic degradation of organic molecules in water: Photoactivity and reaction paths in relation to TiO₂ particles features. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211 (2-3), 185-192.
- Brown, G. T. and Darwent, J. R. 1984. Photoreduction of methyl orange sensitized by colloidal titanium dioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 80 (6), 1631-1643.
- Carraway, E. R., Hoffman, A. J., Hoffmann, M. R. 1994. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environmental Science and Technology* 28 (5), 786-793.
- Carter, E., Carley, A. F., Murphy, D. M. 2007. Evidence for O₂ - radical stabilization at surface oxygen vacancies on polycrystalline TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (28), 10630-10638.
- Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H., Bruning, H. 1999. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. *Water research* 33 (3), 661-668.

- Coronado, J. M., Maira, A. J., Conesa, J. C., Yeung, K. L., Augugliaro, V., Soria, J. 2001. EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation. *Langmuir* 17 (17), 5368-5374.
- Crittenden, J. C., Liu, J., Hand, D. W., Perram, D. L. 1997. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water research* 31 (3), 429-438.
- Deskins, N. A., Rousseau, R., Dupuis, M. 2011. Distribution of Ti³⁺ surface sites in reduced TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 115 (15), 7562-7572.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A. 2009. Reduced and n-type doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ species. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (48), 20543-20552.
- Dufour, F., Pigeot-Remy, S., Durupthy, O., Cassaignon, S., Ruaux, V., Torelli, S., Mariey, L., Maugé, F., Chanéac, C. 2015. Morphological control of TiO₂ anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts? *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175, 350-360.
- Hurum, D. C., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. 2005. Recombination pathways in the degussa P25 formulation of TiO₂: Surface versus lattice mechanisms. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2), 977-980.
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., Thurnauer, M. C. 2003. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (19), 4545-4549.
- Khan, H. and Berk, D. 2014. Effect of a chelating agent on the physicochemical properties of TiO₂: Characterization and photocatalytic activity. *Catalysis Letters* 144 (5), 890-904.
- Krýsa, J., Waldner, G., Mešťánková, H., Jirkovský, J., Grabner, G. 2006. Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer. Roles of adsorption processes and mechanistic complexity. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (3-4), 290-301.
- Kumar, C. P., Gopal, N. O., Wang, T. C., Wong, M. -, Ke, S. C. 2006. EPR investigation of TiO₂ nanoparticles with temperature-dependent properties. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (11), 5223-5229.
- Li, G., Dimitrijevic, N. M., Chen, L., Nichols, J. M., Rajh, T., Gray, K. A. 2008. The important role of tetrahedral Ti⁴⁺ sites in the phase transformation and photocatalytic activity of TiO₂ nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* 130 (16), 5402-5403.
- Li, Y. - and Liu, Z. -. 2011. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. *Journal of the American Chemical Society* 133 (39), 15743-15752.
- Liu, Y., Liu, C., Zhang, Z. 2008. Effects of carboxylic acids on the microstructure and performance of titania nanocrystals. *Chemical Engineering Journal* 138 (1-3), 596-601.
- Maicu, M., Hidalgo, M. C., Colón, G., Navío, J. A. 2011. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2-3), 275-283.

Mrowetz, M. and Selli, E. 2006. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (1-2), 15-22.

Nakaoka, Y. and Nosaka, Y. 1997. ESR Investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110 (3), 299-305.

Ohtani, B., Iwai, K., Nishimoto, S., Sato, S. 1997. Role of Platinum Deposits on Titanium(IV) Oxide Particles: Structural and Kinetic Analyses of Photocatalytic Reaction in Aqueous Alcohol and Amino Acid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (17), 3349-3359.

Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Itaya, A. 1985. Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58 (7), 2023-2028.

Panayotov, D. and Yates Jr., J. T. 2003. Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption – the role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters* 381 (1-2), 154-162.

Panayotov, D. and Yates Jr., J. T. 2003. Electron exchange on TiO₂-SiO₂ photocatalysts during O₂ and organic molecule adsorption – the role of adsorbate electrophilicity. *Chemical Physics Letters* 381 (1-2), 154-162.

Park, H. and Choi, W. 2005. Photocatalytic reactivities of nafion-coated TiO₂ for the degradation of charged organic compounds under UV or visible light. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (23), 11667-11674.

Peiró, A. M., Ayllón, J. A., Peral, J., Doménech, X. 2001. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (3-4), 359-373.

Ryu, J. and Choi, W. 2008. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application. *Environmental Science and Technology* 42 (1), 294-300.

Sclafani, A. and Herrmann, J. -. 1998. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 113 (2), 181-188.

Sclafani, A. and Herrmann, J. M. 1996. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry* 100 (32), 13655-13661.

Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., Portillo-Carrizo, D., Hernández-Rodríguez, M. J., González-Díaz, O. M., Pérez-Peña, J. 2013. Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Solar Energy* 87 (1), 150-157.

Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., Pérez-Peña, J. 2012. Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 28-34.

Seck, E. I., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., Pérez-Peña, J. 2012. Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 28-34.

Shen, S., Wang, X., Chen, T., Feng, Z., Li, C. 2014. Transfer of Photoinduced Electrons in Anatase-Rutile TiO₂ Determined by Time-Resolved Mid-Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (24), 12661-12668.

Sun, B., Vorontsov, A. V., Smirniotis, P. G. 2003. Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation. *Langmuir* 19 (8), 3151-3156.

Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R. 2000. Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (42), 9842-9850.

CAPÍTULO 5: EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL TiO_2 CON ANIONES NO METÁLICOS



5 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL TiO_2 CON ANIONES NO METÁLICOS

5.1 Introducción

Tal y como se mencionó en la introducción de esta tesis doctoral en los últimos años se han dirigido importantes esfuerzos hacia el desarrollo de catalizadores de TiO_2 con actividad en el visible. El dopado con aniones de elementos del bloque p hace que se sensibilice al TiO_2 para un mejor aprovechamiento de la luz solar *Dozzi y Selli (2013)*. El dopado con elementos como el N, C, B, S ó F produce efectos en la estructura electrónica del TiO_2 . La localización de los estados energéticos que introducen las impurezas en el material afecta no sólo a la absorción de luz visible sino también a otras propiedades cruciales del fotocatalizador, como son la movilidad de los electrones y huecos fotogenerados así como a su velocidad de recombinación. Los modelos teóricos han sido fundamentales a la hora de entender los resultados experimentales que se han obtenido en la literatura ya que han contribuido a la comprensión de las posibles configuraciones electrónicas de los materiales dopados así como los detalles de su estructura electrónica *Di Valentin et al. (2005)*. La introducción de un elemento dopante en la red del TiO_2 puede afectar al límite electrónico de las bandas de conducción y de valencia o introducir estados electrónicos dentro de la banda prohibida (Figura 5.1) *Di Valentin et al (2004)*.

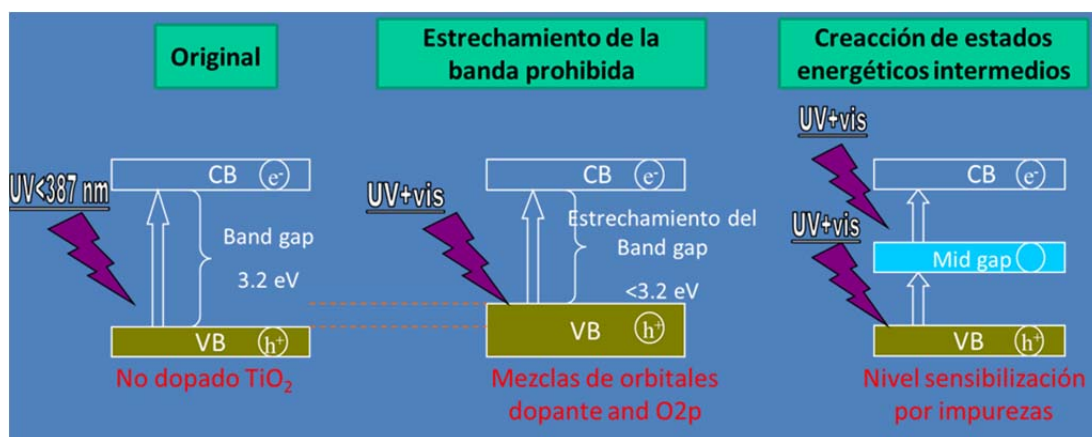


Figura 5.1. Mecanismo de actividad en el visible de los fotocatalizadores modificados por aniones.

En la estructura de bandas del TiO₂ la banda de valencia está formada por orbitales O2p y la banda de conducción por orbitales Ti 3d and 4s. Generalmente el TiO₂ es subestequiométrico en O por lo que se considera un semiconductor tipo n *Lu et al. (2006)*. Cuando un átomo de oxígeno en el TiO₂ se sustituye por C, N o B, la banda de valencia pierde un, dos o tres electrones, respectivamente. Al mismo tiempo, la introducción de estados intermedios en la banda prohibida puede dar lugar a la absorción de luz visible (Figura 5.1). Cuanto menor es el número atómico del elemento dopante más elevada es la energía del correspondiente estado 2p debido a la menor carga nuclear efectiva. De acuerdo a la posición calculada del estado de la impureza, el estado N2p se sitúa sólo 0,13 eV por encima del tope máximo de la banda de valencia (BVM), el estado C2p más alto se situa 1,29 eV por encima de la BV y el S2p 1,31 eV. Estas impurezas contienen electrones desapareados por lo que son aceptores de electrones. Por el contrario, en el fluor, el nivel electrónico 2p del F se sitúa 1,19 eV por debajo del límite del O2p de la BV. El electrón desapareado del F, que posee un electrón extra con respecto al átomo de O que sustituye, se transfiere a estados vacíos del titanio. Este electrón se queda atrapado en un orbital 3d del Ti, 0,8 eV por debajo del límite inferior de la BC, *Di Valentin et al. (2009)*; *Czoska et al (2008)* en posiciones típicas de impurezas que presentan estados dentro de la banda prohibida por reducción química y formación de Ti³⁺ *Morgan y Watson (2009)*. El hecho de que el dopado con F no cause ningún desplazamiento en la energía de la banda prohibida del TiO₂ es completamente consistente con los cálculos teóricos de F-TiO₂ realizados *Yamaki et al. (2002)* que argumentaron que el F no contribuía a la absorción óptica del TiO₂. La posición energética de orbitales 2p de los dopantes cuando sustituyen al oxígeno en la red se resume en la Figura 5.2.

DOPADO SUSTITUTIVO

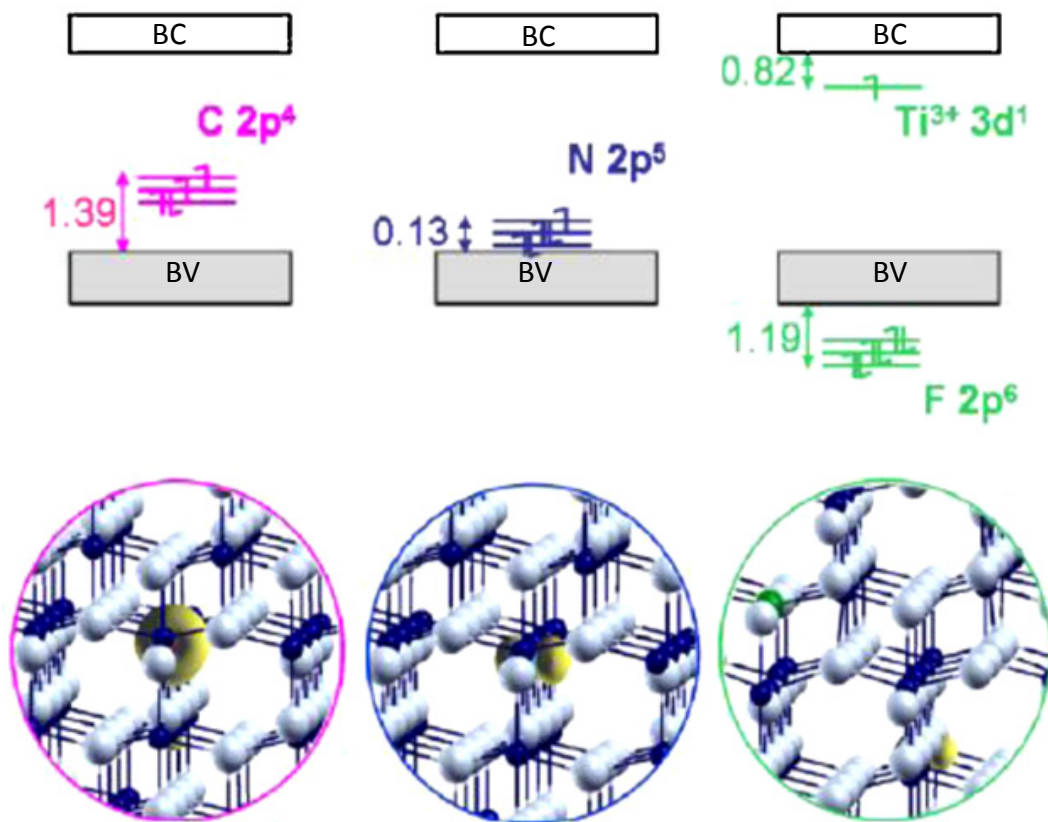


Figura 5.2. Mecanismo de dopado por sustitución de los átomos de O de la red en el TiO_2 por N, C o F.

Los átomos de N y C debido a su pequeño tamaño pueden difundir dentro de la estructura del semiconductor ocupando posiciones en los intersticios de la red. En este caso el comportamiento como donadores de electrones de los elementos difiere según el elemento (Figura 5.3).

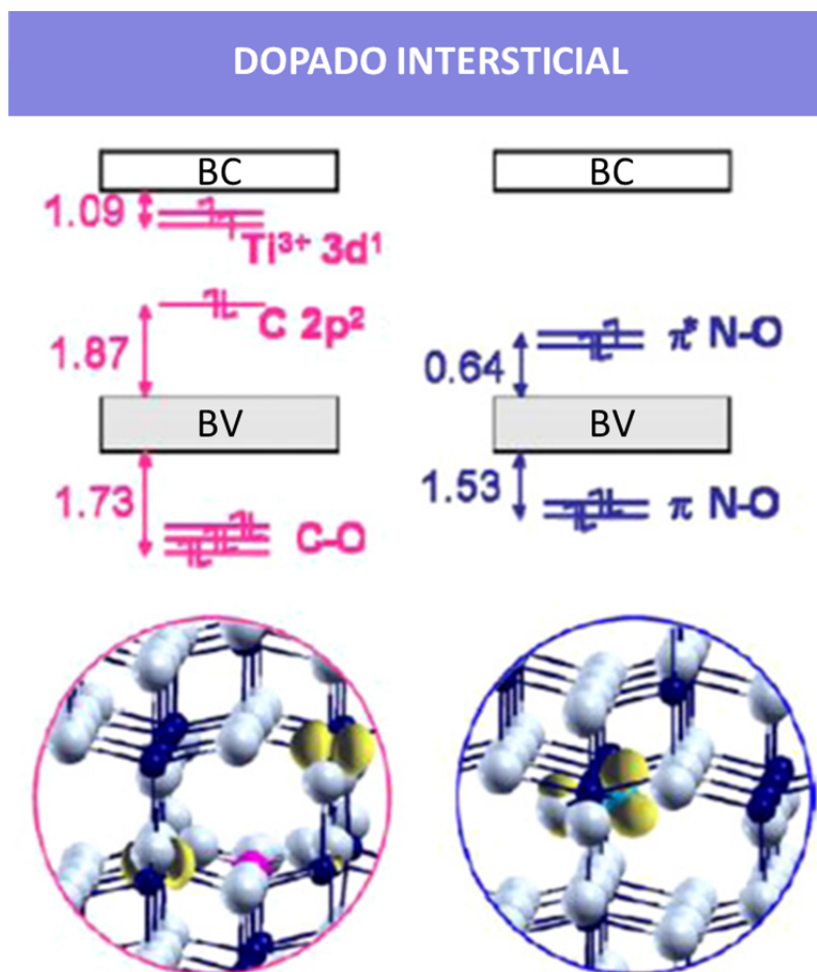


Figura 5.3. Mecanismo de dopado intersticial de la red en el TiO_2 por N, C.

El carbono intersticial, C_i , donará dos de sus cuatro electrones de valencia al TiO_2 con la consecuente formación de dos Ti^{3+} situándose su nivel energético del orbital 2p 1 eV por debajo del límite inferior de la BC, manteniendo el ión C_i un par solitario de dos electrones apareados. La coordinación óptima del C es tetraédrica con tres posiciones ocupadas por el enlace CO cuyos estados electrónicos se sitúan por debajo de la BV y una posición ocupada por el par solitario en el C2p cuyo nivel electrónico se sitúa, dentro de la banda prohibida a 1.87 eV por encima de la banda de valencia. Por su parte el nitrógeno intersticial, N_i , cuya característica principal es su alta electronegatividad, preferentemente no se enlaza a más de un O de la red. Realmente, el N empuja a los átomos de oxígeno del plano Ti-O-Ti a la cavidad intersticial, formándose un fragmento NO con dos electrones extra el cual se enlaza al Ti de la red. Particularmente los orbitales π del NO se sitúan por debajo del límite inferior de la BV y los π^* de NO dentro de la banda prohibida, 0.64 eV por encima de la BV. Por lo tanto el dopado

intersticial también da lugar a estados electrónicos que permiten la excitación del material bajo radiación visible.

El dopado intersticial con F no se considera ya que el F no se puede oxidar por la red y por lo tanto no se une al oxígeno.

La idea de que la introducción de dopantes sustituyendo al O como en el caso del N cuyos orbitales N2p se sitúan por encima de los O2p de la banda de valencia pudieran mezclarse para dar lugar a un estrechamiento del band gap ha sido fuertemente criticada por *Serpone (2006)* el cual argumentó que el dopado no afectan a la posición de las bandas al menos en los porcentajes de los dopantes en el TiO₂ que no suelen ser mayores del 2% en peso. En el caso del N-TiO₂, *Di Valentin et al. (2005)* combinaron los cálculos DFT con la espectroscopía EPR y observaron que el N dopante introduce estados electrónicos localizados dentro de la banda prohibida, situándose los Ns (sustitutos) justo encima de la BV y los Ni (intersticiales) por encima, dentro de la banda prohibida. Estas especies pueden ser paramagnéticas (N•) o diamagnéticas (N⁻).

En el caso del carbon como dopante en la estructura cristalina del TiO₂ en algunos casos se encontró en forma de anión sustituyendo al oxígeno *Wang y Lewis (2005)*; *Khan y Al-Shahry (2002)* y en otros como catión en los intersticios de la red *Sakthivel y Kisch (2003)*; *Ohno et al. (2004)*. La magnitud del dopado con carbono varía la energía del material dopado desde 0,1 eV hasta 1,05 eV. El mecanismo del aumento de la actividad catalítica se atribuye principalmente a la creación de estados en el gap *Chen y Burda (2008)*; *Irie et al. (2006)*.

El dopado con S puede o bien producir la sustitución de O como anión *Umebayashi et al. (2002)*; *Umebayashi et al. (2003)* o bien producir la sustitución catiónica del Ti⁴⁺ por S⁴⁺ *Ohno et al. (2004)*; *Ohno et al. (2004)*. También pueden encontrarse en la superficie como S⁴⁺ o S⁶⁺ *Wang et al. (2008)*. Cuando se dopa el TiO₂ con S, aparece un electrón ocupando un nivel electrónico por encima y por debajo de la banda de valencia. El orbital S 3p contribuye a la formación de la BC con los estados O 2p y Ti 3d. El electrón que se sitúa por encima de la BV ocupa un orbital S 3s. La transición electrónica entre este nivel y la BV podría ser inducido por luz visible.

El dopado con F solo o con otros codopantes, altera significativamente los estados electrónicos localizados y los defectos superficiales dando lugar a la fotoactividad en el visible. Sin embargo no modifica la absorción en el rango del visible

Czoska *et al.* (2008). Los métodos de síntesis de F-TiO₂ normalmente llevan a que se produzca dopado y modificación superficial con F simultáneamente. La actividad en el visible de F-TiO₂ podría estar relacionada con la formación de centros de Ti³⁺ obtenidos por un efecto de compensación como consecuencia de la sustitución de iones F⁻ por O²⁻ localizándose estos centros de Ti³⁺ a 0.6 eV por debajo de la BC los cuales reaccionan con el O₂ adsorbido y limitan la recombinación del par e⁻/h⁺.

A pesar de que se han realizado numerosos esfuerzos por conseguir materiales altamente eficaces en la zona del visible, se ha encontrado que normalmente no son tan eficientes como el TiO₂ puro en el UV. Existen varios problemas relacionados con el dopado:

- Elevados niveles de dopado no se pueden obtener debido a la carga iónica o el radio de los iones dopantes y los del material Liu *et al.* (2010); Chen *et al* (2010).
- La recombinación de los portadores de carga se ha encontrado que es mayor en los materiales dopados debido a que los estados localizados en el gap y los defectos en el bulk tales como vacantes de oxígeno actúan como centros de recombinación Chen *et al* (2010).
- La limitación en la movilidad de los portadores de carga en el interior limitan la interacción con las especies químicas Liu *et al.* (2010).
- La introducción de estados electrónicos por encima de la BV disminuye el poder de oxidación bajo luz visible Liu *et al.* (2010); Wang *et al* (2009).

Estas limitaciones pueden resolverse, en parte, por el efecto sinérgico de dopar con dos elementos complementarios el TiO₂ Liu *et al.* (2010); Chen *et al* (2010), lo que puede a veces mejorar la actividad del TiO₂ en el visible comparando con el no dopado o con el dopado con un elemento. Un ejemplo es el codopado con N y con F Liu *et al.* (2010) Dozzi *et al.* (2011); Wang *et al.* (2009). La incorporación de fluor en el dopado con N modifica las propiedades superficiales incrementando la acidez superficial del material y los defectos superficiales lo cual no sólo mejora la adsorción de las moléculas sino que también favorece el atrapamiento superficial de los electrones fotogenerados con la consiguiente mejora de la eficiencia fotocatalítica al limitar la recombinación del par e⁻/h⁺. Además el N/F-codopado reduce el coste energénico del dopado así como la

cantidad de defectos en el bulk como consecuencia de una compensación de cargas entre las impurezas de N (dopante p) y de F dopante n) vía una interna transferencia de carga desde los orbitales Ti³⁺ 3d a los N 2p estados situados en un nivel inferior *Di Valentin et al (2008)*.

En este capítulo de la tesis doctoral se han seleccionado varios materiales dopados con C, N o S sintetizados en el laboratorio con unas características estructurales y morfológicas parecidas y se ha comprobado su actividad en la degradación de contaminantes orgánicos bajo radiación solar. Adicionalmente se ha valorado la fotoeficacia de un material codopado con N y con F. Todos los estudios de actividad fotocatalítica se han comparado con el comercial dopado con C, Kronos VLP7000 así como con el catalizador preparado en el capítulo anterior mediante tratamiento hidrotérmal con el objeto de comparar la actividad bajo radiación solar con un material de TiO₂ puro de características morfológicas y estructurales similares a las de los dopados.

El catalizador dopado con nitrógeno N-TiO₂ ha sido previamente evaluado por *Kontos et al. (2008)* en la degradación de naranja de metilo y comparado con el P25. En este trabajo, este fotocatalizador mostró una degradación sólo con luz visible superior a la del P25. El N-TiO₂ degradó el 20 % del tinte tras 9 horas de degradación. Sin embargo, bajo la combinación de luz UV+ VIS la degradación del P25 fue del 90% frente al 50% de eliminación tras 8 horas de iluminación que se consiguió con el catalizador dopado con N. Por su parte, la fotoactividad en el visible del C-TiO₂ utilizado en este capítulo fue evaluada previamente por *Liu et al. (2012)* en la eliminación de la toxina microcistina-LR a una concentración de 500 µg L⁻¹ bajo radiación visible y comparada la eficiencia de este material con uno de referencia pero de muy diferentes características morfológicas y estructurales. Por otro lado, *Pelaez et al. (2009)* evaluaron la actividad del material codopado con N y F en la eliminación también de esta toxina y compararon su actividad con el comercial Kronos VLP 7000 resultando la actividad de este material inferior a la del Kronos en la eliminación de esta toxina bajo radiación visible. Por último, el material S-TiO₂ se evaluó también en la degradación de microcistina a la misma concentración disminuyendo en 5 horas un 66% su concentración bajo radiación visible. Por último, *Likodimos et al. (2013)* realizaron un estudio comparativo de los catalizadores NF-TiO₂, S-TiO₂, y C-TiO₂. Tras 1h de irradiación con luz visible, se degradó el 12, 29, y el 55% de MC-LR partiendo de

una concentración inicial de 500 µg L⁻¹. Sin embargo la fotoactividad de estos materiales no se ha evaluado con moléculas orgánicas a una concentración superior y con luz solar.

5.2 Objetivos

Por ello en este capítulo se ha seleccionado tres tipos de contaminantes orgánicos, un fenol y dos pesticidas de diferentes características químicas, para la evaluación de estos fotocatalizadores bajo radiación solar.

Como modelo de contaminantes se han seleccionado fenol, 2,4-D igual que en capítulo anterior e Imazalil. El Imazalil se ha seleccionado como modelo de pesticida debido a sus características básicas (pKa= 6,53) que contrastan con las del 2,4-D (pKa= 2,73) con la idea de evaluar la fotoactividad sobre pesticidas con diferentes características ácido-base.

5.3 Preparación de TiO₂ dopados con aniones.

El dióxido de titanio (TiO₂) dopado con Nitrógeno se sintetizó según el método publicado por *Kontos et al. (2008)* siguiendo un suave tratamiento químico basado en la calcinación de una solución de alcóxido de Titanio (acidificada) y mezclada con urea. Para la preparación del N-TiO₂ se añadieron 15 ml de ortotitanato de tetrabutilo (Aldrich 97%), gota a gota en 100 ml de H₂O ultrapura, y acidificada con HNO₃ (3,0 ml). Después de una enérgica agitación durante 4 horas, se añadió n-propanol (30 ml) y la solución coloidal traslúcida se volvió completamente transparente. Posteriormente se añadió urea (25% w/v) seguido de un paso de secado a 100°C para finalmente llevar a cabo una calcinación a 450°C durante 2 horas.

Para la síntesis del dióxido de titanio (TiO₂) dopado con Nitrógeno y Fluor N-F-TiO₂ se utilizó el método publicado por *Pelaez et al. (2009)*. Como fuente de F se utilizó un fluorosurfactante no iónico (Zonyl FS-300 (FS), ~ 50% de sólidos en H₂O, RfCH₂CH₂O(CH₂ CH₂O)_xH; Rf = F(CF₂CF₂)_y donde x = 14 e y = 3, Fluka. Éste actuó tanto como agente formador de poros como fuente de Fluor. El surfactante se disolvió en isopropanol (i- PrOH), se añadió ácido acético para mantener el pH a 6.4. Antes de añadir el precursor de Titanio, se añadió

etilendiamina como fuente de Nitrogeno. Posteriormente, el isopropóxido de titanio (TTIP, 97%, Aldrich) se añadió gota a gota bajo agitación vigorosa así como más ácido acético para la peptidización del material. El sol final obtenido se mantuvo toda la noche en agitación permaneciendo homogéneo y estable. Finalmente, el sol se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 400°C durante 2 horas. Las proporciones molares de FS: IPrOH: ácido acético: EDA: TTIP empleadas en la preparación de este material fueron las siguientes: 0.01:0.65:1.0:0.1:0.05.

Para la síntesis del S-TiO₂ se utilizó un tensioactivo no iónico (Tween 80, Sigma-Aldrich) como agente formador de poros. El surfactante se disolvió en alcohol isopropílico (i-prOH, 99,8% Pharmco) y, a continuación, el isopropóxido de titanio (TTIP, 97 %, Sigma-Aldrich) se añadió a una mezcla de i-PrOH y Tween 80. Por último, el ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95- 98%, Pharmco) se añadió como precursor de azufre y reactivo de formación in situ de agua. La proporción molar de reactivos Tween80:i-PrOH:TTIP: ácido sulfúrico fue, en este caso, 1:45:1:1. Posteriormente se dejó secar a 90°C durante 6 horas y se calcinó a 400°C durante 12 horas. Este método de síntesis ha sido publicado anteriormente por Han et al. (2011)

El C-TiO₂ se preparó utilizando la receta de Liu et al. (2012) para ello se utilizó ácido oleico (OA; Fisher) como agente formador de poros y fuente de carbono. Este se disolvió en alcohol isopropílico (i- prOH, 99,8% Pharmco) y, a continuación, el isopropóxido de titanio (TTIP, 97 %, Sigma-Aldrich) se añadió a la mezcla. Finalmente se añadió ácido acético para la formación de agua en la mezcla. Las proporciones molares fueron en este caso: 1:45:1:1(i-PrOH:TTIP:AcOH:OA). El sol-gel se dejó envejecer a 65°C durante 24 horas. Posteriormente se secó a 90°C durante 6 horas y se calcinó a 350°C durante 24 horas.

El catalizador comercial C-TiO₂ Kronos VLP 7000 se prepara mediante la mezcla mecanoquímica de un catalizador de TiO₂ y un precursor de carbono J.M. Orth-Gerber (2005). Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 350°C. Este fotocatalizador no es estrictamente un catalizador dopado sino que su sensibilización

hacia la absorción en el visible se debe a la modificación superficial con carbono Quesada-Cabrera et al. (2014); Zabek et al. (2009).

5.4 Caracterización estructural.

En la Tabla 5.1 se muestran las fases cristalinas presentes así como el tamaño de las partículas, ambos datos obtenidos de los espectros de difracción de DRX. También se señala el área superficial y los valores de las bandas prohibidas (gap) de los materiales ensayados en este trabajo. Y los porcentajes de dopantes obtenidos.

Tabla 5.1. Propiedades fisico-químicas y energía de la banda prohibida de los fotocatalizadores.

Catalizador	Porcentaje de fases	Tamaño de partícula (nm) (Å) ^a	Área Superficial (m ² /g)	Energía Banda prohibida (eV)	% dopante
ECT-HT	100% A	6,8	170	3,20	---
Kronos vlp 7000	100% A	11	250	3.24	0.4-0.8 ^{b)}
N-TiO ₂	100 % A	7,9	140.7	2.2	0.76
NF-TiO ₂	anatasa/brookita	8,7	141.6	2.9	1.5(N) 1,9(F)
S-TiO ₂	100 % A	3,3	179.3	2.9	3.7
C-TiO ₂	100 % A	13,4	102.8	2.8	7.0

- a) Basado en los difractogramas de XRD usando la fórmula Scherrer $D = 0.9\lambda / (B \times \cos\theta)$, donde $\lambda = 0.154$ nm y B = anchura a mitad del pico (FWHM) del pico más alto. (A): anatasa
- b) Datos facilitados por el fabricante.

El tamaño de partícula de los materiales dopados preparados es muy parecido al catalizador comercial. Sin embargo, el área superficial del Kronos VLP 7000 es muy superior al de los catalizadores preparados. El catalizador S-TiO₂ presenta un tamaño de partícula de tan sólo 3,3 nm. Estudios Raman realizados de composición de fases en este catalizador muestran que presenta un porcentaje de TiO₂ amorfo *Likodimos et al. (2013)*.

En cuanto el comportamiento óptico de los fotocatalizadores dopados se ha representado la absorbancia de luz en función de la longitud de onda en la Figura 5.4. El comercial Kronos VLP 7000 no presenta un desplazamiento del band-gap hacia el visible sino que lo que se observa sólo una cola que absorbe luz por encima de 400 nm. En el caso de los valores de energía de la banda prohibida (Figura 5.5), los valores se sitúan en 2,2, 2,9, 2,81 y 2,93 eV para en N-TiO₂, NF-TiO₂, S-TiO₂ y C-TiO₂, respectivamente. En el espectro de absorbancia de los materiales se observa una amplia absorción de los materiales de luz por encima de 400 nm. En el material dopado con C la absorción es mucho más importante.

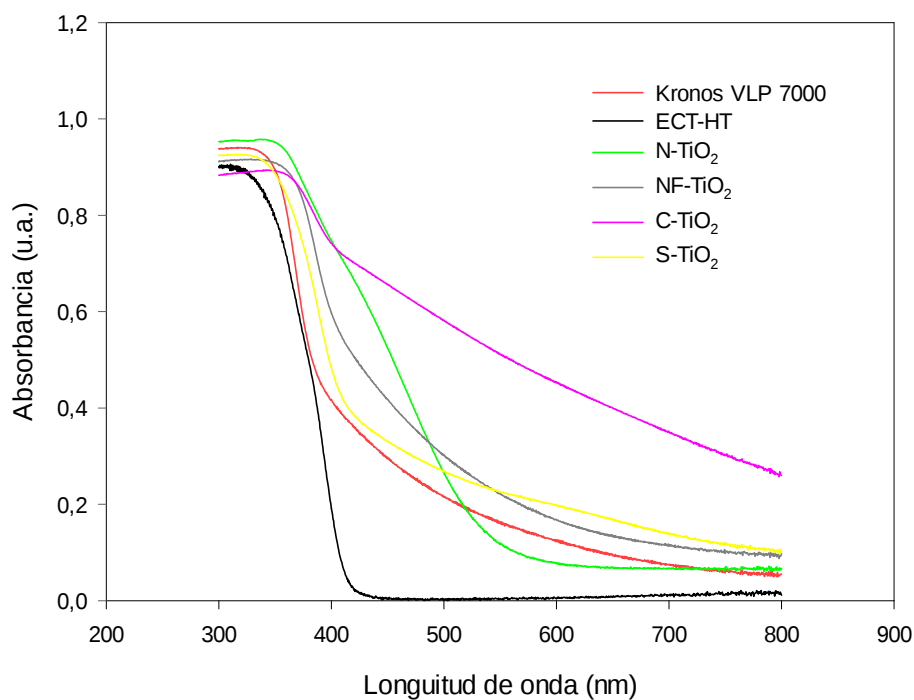


Figura 5.4. Espectro de absorción frente a la longitud de onda de los fotocatalizadores.

En el caso del comercial Kronos que presenta C en su superficie tampoco produce un desplazamiento del band-gap con respecto al catalizador sin dopar pero si produce una absorción en el rango del visible tal y como se muestra en la donde se compara con la absorción frente a la longitud de onda del TiO_2 puro de referencia ECT-HT.

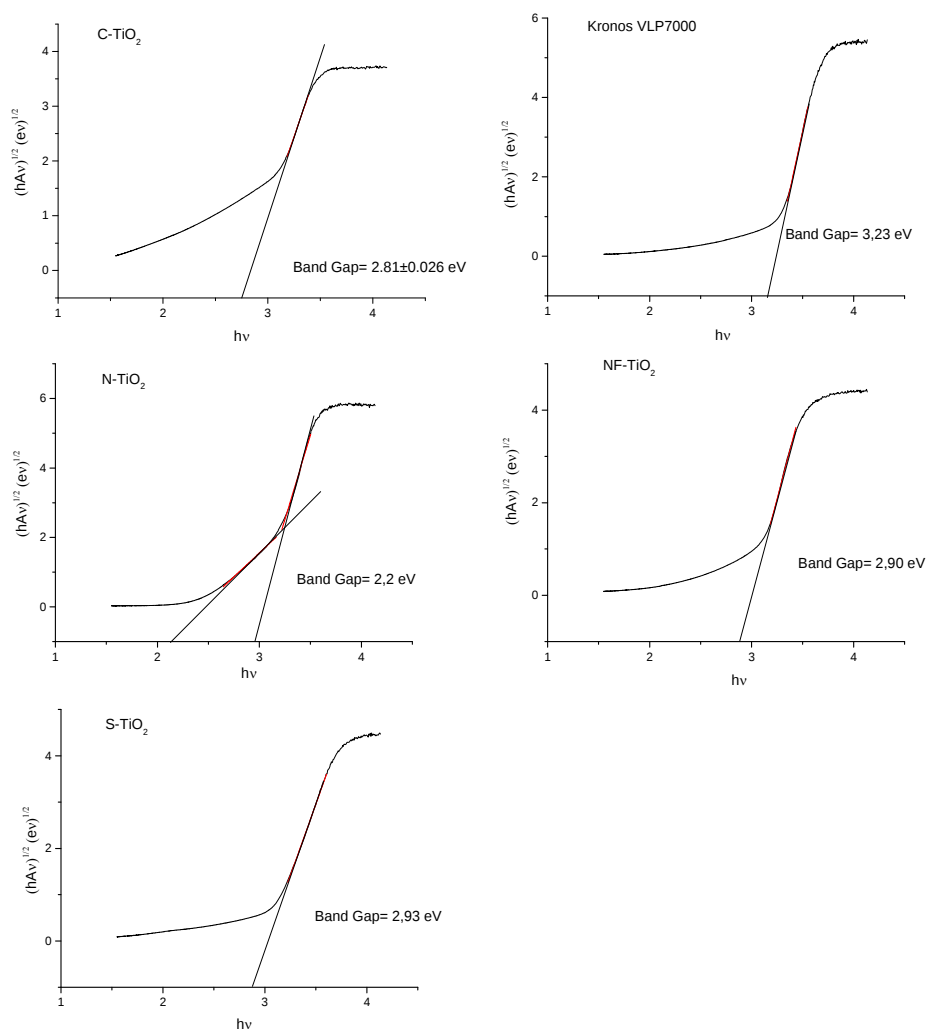


Figura 5.5. Determinación de la energía del band gap de los materiales dopados.

También se realizó un microanálisis de los elementos presentes en la superficie de los materiales dopados utilizando un microscopio electrónico de barrido con sonda EDAX. El porcentaje de masa de los elementos normalizado se muestra en la Figura 5.6.

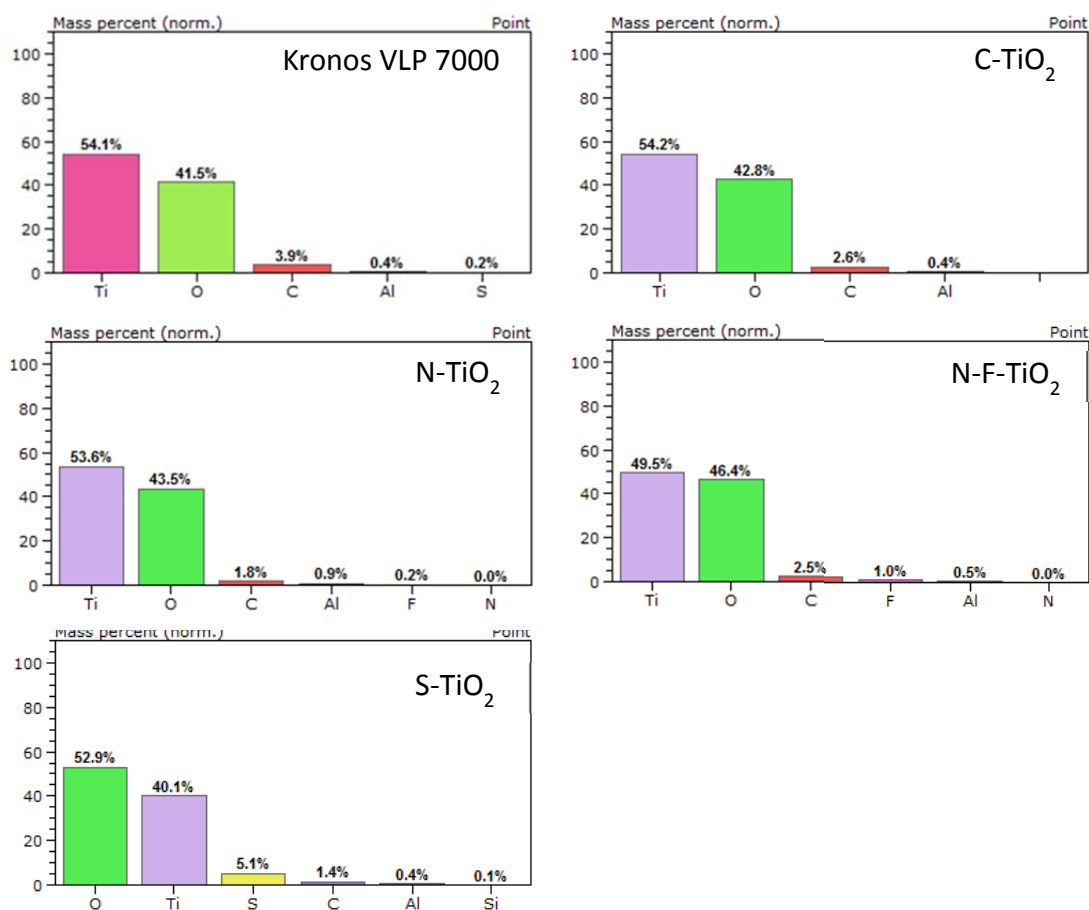


Figura 5.6. Porcentaje en masa de los elementos presentes en los TiO₂ dopados.

Todas las muestras presentan carbono en su superficie. En las muestras dopadas con N o con N y F no se determino contenido alguno de nitrógeno mediante este análisis.

Tabla 5.2. Composición elemental de los fotocatalizadores expresado como porcentaje atómico.

Elemento	% atómico				
	Kronos	C-TiO ₂	N-TiO ₂	N-F-TiO ₂	S-TiO ₂
Titanio	26,4	30,2	28,0	28,7	17,6
Oxígeno	65,5	65,2	67,4	66,5	74,6
Nitrógeno	--	--	--	--	--
Fluor	--	--	--	1,0	--
Carbono	7,69	4,0	3,55	3,4	3,9
Azufre	--	--	--	--	3,3

El contenido de carbono del comercial Kronos VLP 7000 determinado por microanálisis EDAX resultó ser de 7,7% frente a un 4% que contiene el dopado con carbono. A continuación, se muestran los espectros de XPS de los materiales estudiados en este capítulo en los que se detallan los valores de las energías de enlace de los electrones de los orbitales 1s del N, el F o el C, respectivamente.

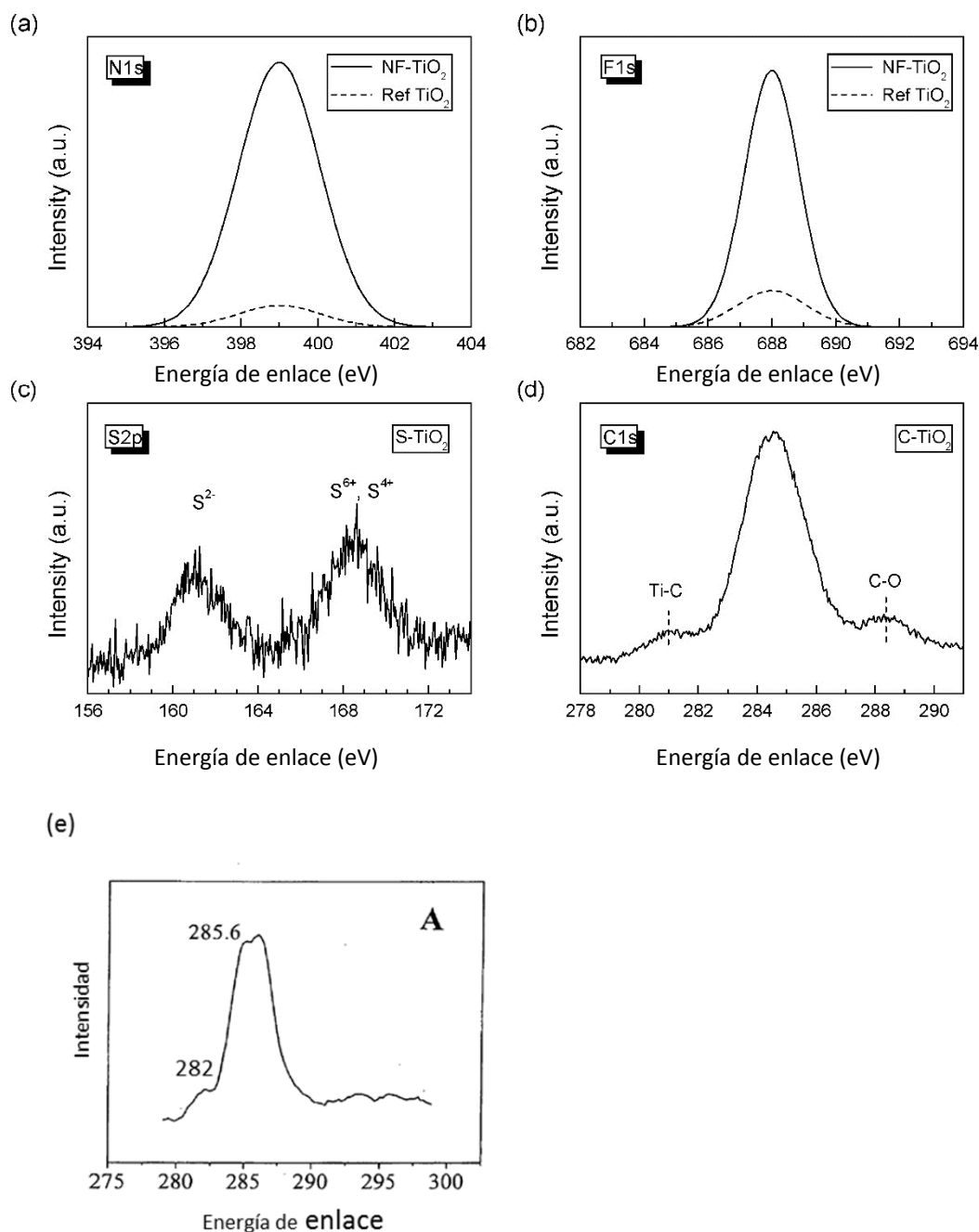


Figura 5.7. Espectro XPS de los materiales sintetizados TiO_2 dopados con aniones (a) N1s, (b) F1s en el NF-TiO₂, (c) S2p en el S-TiO₂, (d) C1s en el C-TiO₂, (e) C1s en el kronos VLP 7000.

En el caso del N-TiO₂ aunque no se muestra espectro XPS, *Kontos et al. (2008)* detectaron la energía de enlace del fotoelectrón N 1s centrada a 400.7 eV, valor notablemente mayor que la energía de enlace que se atribuye al dopado por sustitución del nitrógeno por oxígeno en la red que se sitúa a valores menores de 397 eV *Saha et al. (1992)*; *Vitiello et al (2006)*. Por lo tanto, el N estaría como NO en los intersticios de la red. En el caso del NF-TiO₂, la señal N 1s está centrada a 399,5 eV también, lo tanto sería N intersticial. Sin embargo, el valor del F a 688,5 eV se identifica como F que sustituye a O de la red.

En el caso de S-TiO₂, el espectro XPS revela dos picos anchos a 161 y 168.5 eV correspondientes a energías de enlace de especies de azufre con valencia -2 los cuales sustituyen a los átomos de oxígeno en el TiO₂ además de cationes S⁶⁺/S⁴⁺ asociados con sulfatos superficiales.

En el caso del C-TiO₂ se detectaron dos picos distintos a 281.3 y a 288.2 eV correspondientes a electrones del nivel 1s del C. El primer pico a la energía de enlace más baja es característico de TiC *Gulbinski et al. (2005)*, y puede atribuirse a la formación de enlaces Ti-C por la sustitución de átomos de C por átomos de oxígeno en el C-TiO₂, observados frecuentemente en cuando se emplea TiC como precursor del C en materiales dopado con C *Irie et al. (2003)*. Por otro lado, el pico C1s es característico de carbonatos y se identifica comúnmente en C-TiO₂ preparados por reacciones en vía húmeda con diferentes precursores de C *Ren et al. (2007)*. También se identificó un hombro a 282 eV en el caso del Kronos que se identifica como C unido a Ti tal y como se muestra en la figura 5.7. (e).

A continuación se muestran las imágenes TEM de los distintos catalizadores dopados así como el de referencia sin dopar ECT-HT (Figura 5.8).

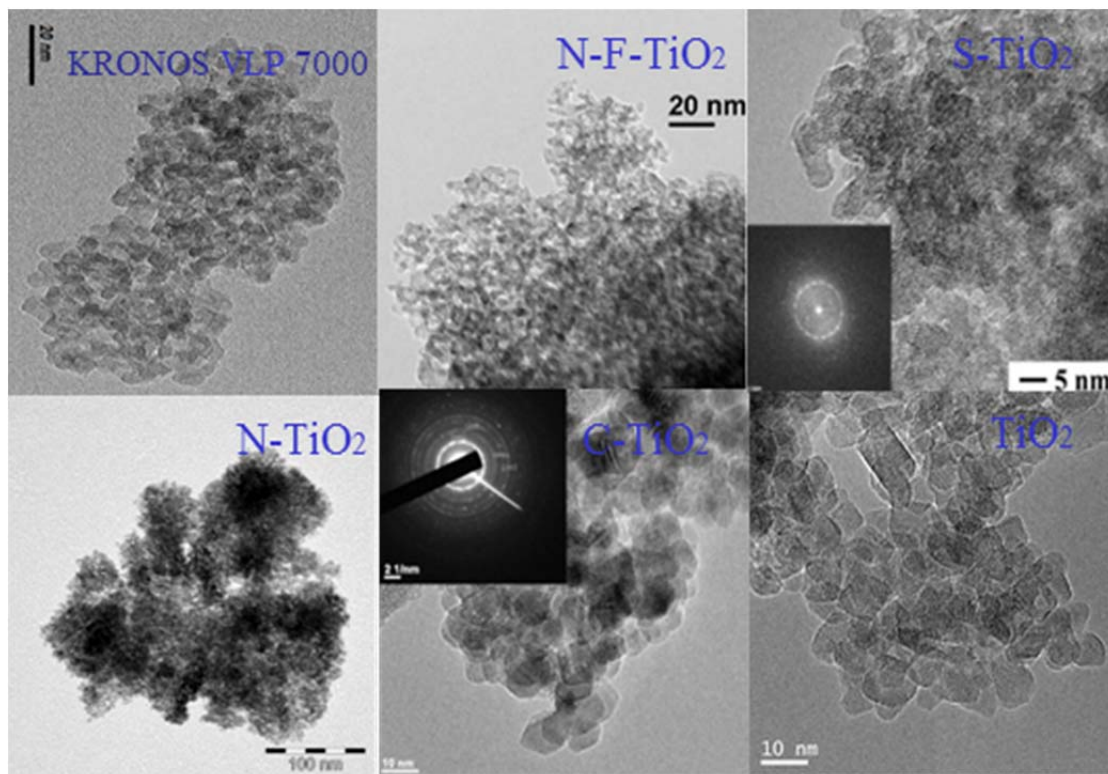


Figura 5.8. Imágenes TEM de los fotocatalizadores dopados y del de referencia ET-HT

En el caso del material S-TiO_2 se observa que existe una parte de TiO_2 en forma amorfo. Los tamaños determinados usando la fórmula de Scherrer de los datos obtenidos de los difractogramas son equivalentes a los que se observan en las imágenes TEM. Los materiales dopados con N y con N-F presentan un tamaño menor que los materiales dopados con C. También hay que señalar que las partículas en los catalizadores preparados son muy homogéneas.

En la Figura 5.9 se muestran los espectros FTIR de los catalizadores sintetizados así como el del comercial Kronos VLP 7000.

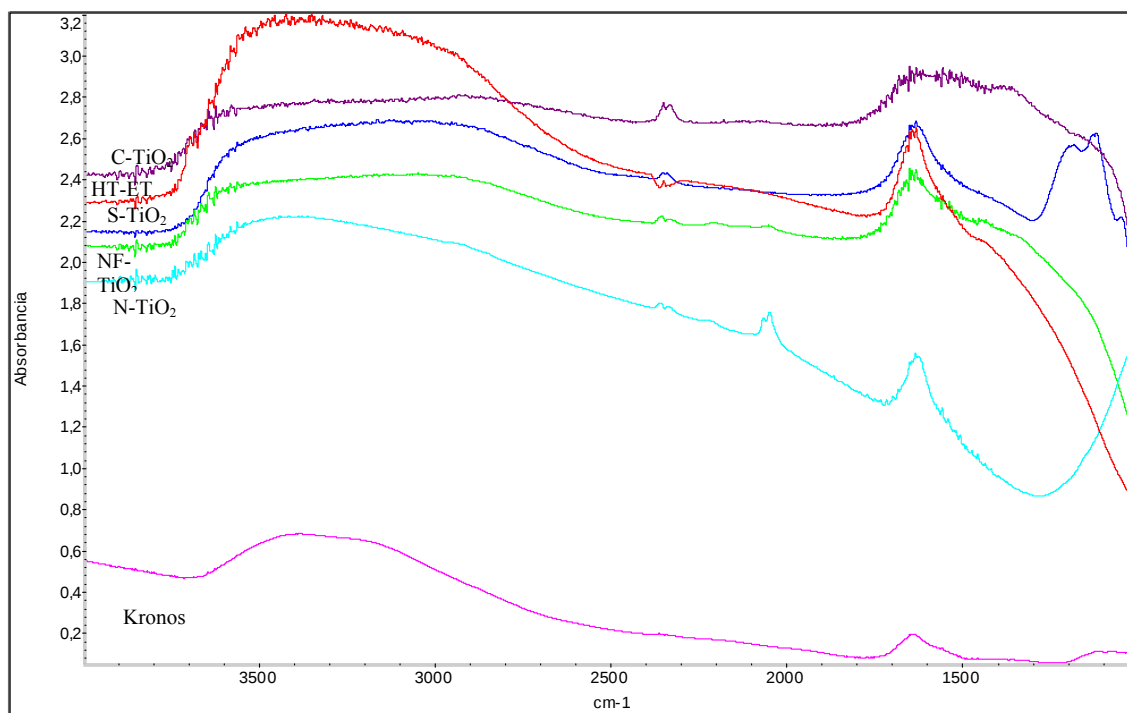


Figura 5.9. Espectros FTIR de los fotocatalizadores estudiados.

Tal como se puede observar, todos los catalizadores sintetizados por vía húmeda tienen la posición de la línea base significativamente alta. En cambio el Kronos, catalizador comercial preparado mediante síntesis mecanoquímica, tiene la posición de la línea base muy por debajo de la de los otros catalizadores. La hidroxilación superficial de los catalizadores dopados con C, N, N-F y S es baja si lo comparamos con el TiO_2 puro de referencia. En el catalizador S-TiO_2 se observan bandas entre 1200 y 1000 cm^{-1} que se atribuyen a sulfatos. En los catalizadores N-TiO_2 y NF-TiO_2 se observan bandas sobre 2200 y 2000 cm^{-1} que pueden atribuirse a Ti-NO^+ . Por su parte, en el catalizador C-TiO_2 se observan bandas poco definidas entre 1500 y 1300 cm^{-1} que podrían ser atribuidas a carbonatos.

5.5 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales dopados tal y como se explicó en la introducción se evaluó en la velocidad de degradación y mineralización de fenol, 2,4-D e imazalil bajo radiación solar. Para ello se utilizó 50 mg L⁻¹ de cada uno de los contaminantes. El pH inicial de degradación fue ajustado a 5 en el caso del fenol y el imazalil y a 3 en el caso de 2,4-D. Los experimentos se realizaron en reactores de borosilicato ajustando el volumen a 200 mL e incorporando aireación y agitación continua. Para calcular la velocidad de reacción el tiempo se sustituye por la energía solar acumulada (W h) que incide sobre el reactor. Simultáneamente se realiza una reacción de control utilizando el comercial P25 como referencia.

Los resultados de la constante de eliminación del fenol se muestran en la Figura 5.10. Estos resultados se han obtenido de ajustar los resultados experimentales de C/Co con respecto al valor de energía acumulada (W h) a cinéticas de orden 0 para todos los materiales estudiados.

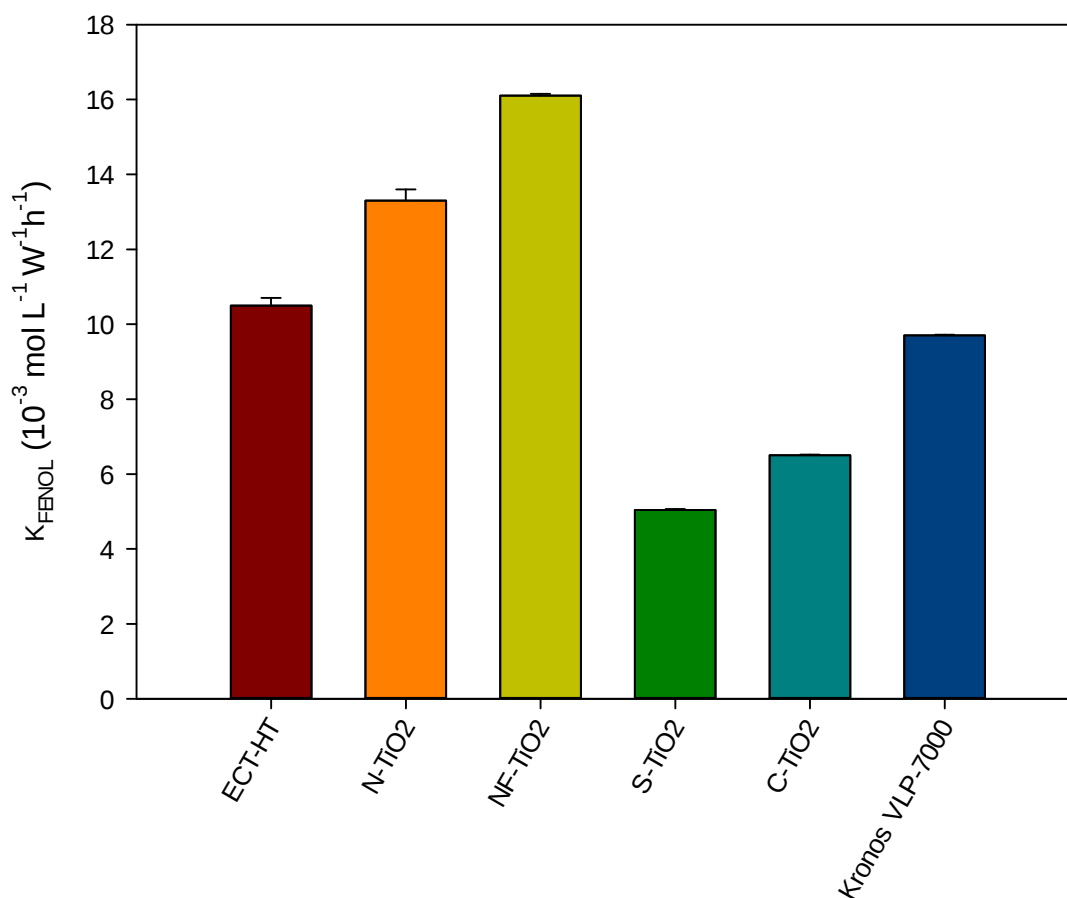


Figura 5.10. Comparativa de la desaparición de fenol en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar.

Los resultados muestran que los materiales dopados con nitrógeno son ligeramente más eficientes en la degradación del fenol que los dopados con C o S incluyendo el comercial Kronos. También resultaron ser más eficientes que el material sin dopar ECT-HT. Fotiou *et al.* (2015) encontraron una mejor fotoactividad del Kronos y del N-TiO₂ en la degradación de geosmina y del 2-metilisoborneol (MIB) bajo radiación solar que con el TiO₂ puro y una fotoactividad más alta del TiO₂ puro de referencia cuando utilizaron radiación UV. Sin embargo, estos autores no detallan las características del material de referencia utilizado. Sin embargo, la constante de eliminación del fenol utilizando el kronos fue muy similar a la del material de referencia. Algunos autores han descrito el poco poder oxidativo de los huecos inducidos por luz visible en N-TiO₂ en medio acuoso. Tachikawa *et al.* (2006) investigaron el proceso de degradación de etilenglicol sobre TiO₂ puro y sobre N-TiO₂

bajo luz UV y bajo luz visible usando espectroscopía TDR. La oxidación directa con los huecos no ocurrió con luz de 460 nm mientras que si lo hizo con luz de 365 nm. *Huang et al. (2005)* estudiaron, por su parte, la dinámica de los electrones y los huecos fotogenerados utilizando espectroscopía transitoria de absorción. Ellos explicaron que la falta de actividad de recubrimientos de N-TiO₂ de la oxidación de los huecos en este material a la rápida recombinación del par electrón-hueco entre estados localizados en la banda prohibida generados por los dopantes.

En el caso de la mineralización de fenol los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.11.

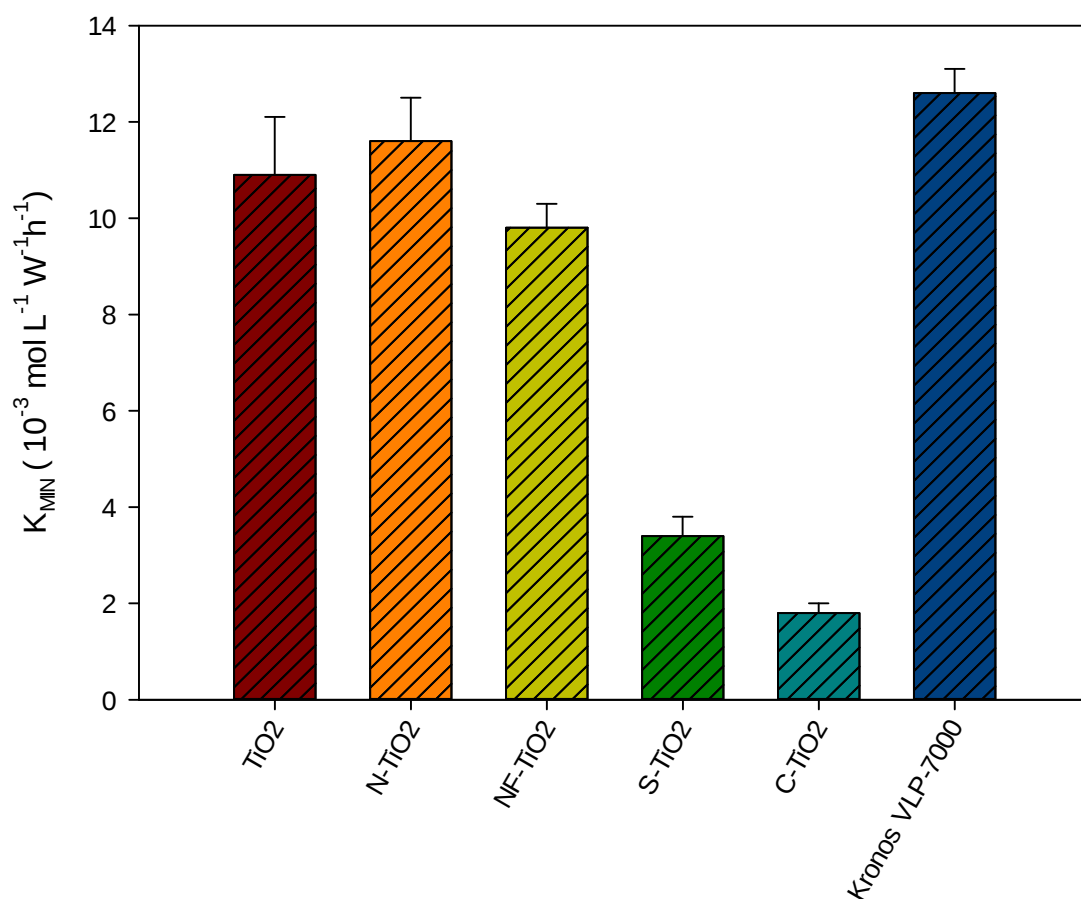


Figura 5.11. Comparativa de la mineralización de fenol en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar.

En la mineralización de fenol, el comportamiento del Kronos es muy parecido a los dopados con N o con N y F. Sin embargo el dopado con C que presenta menor área superficial que el resto de los catalizadores tiene un peor comportamiento en la

mineralización de fenol. La velocidad de mineralización es muy limitada utilizando cualquiera de los catalizadores dopados. De hecho, es necesario 4 horas de radiación solar a la máxima intensidad (50 W m^{-2}) para degradar un 43 % del carbono orgánico contenido en 50 mg L^{-1} de fenol utilizando el N-TiO₂.

En el caso del 2,4-D cuyo mecanismo principal de degradación a pH 3 es a través de huecos fotogenerados tal y como se argumentó en el capítulo anterior, los resultados de la constante de degradación de este herbicida mostrados en la Figura 5.12 muestran, otra vez, que los materiales dopados con N son otra vez más eficientes que el material de referencia de área superficial parecida y que los dopados con C. De nuevo el catalizador S-TiO₂ cuya tamaño de partícula es de 3,3 nm resultó tener muy poca actividad en la degradación de este compuesto orgánico. Las constantes de degradación del 2,4-D son mucho más elevadas que las de degradación de fenol a la misma concentración molar. La evolución de las concentraciones de 2,4-D y de mineralización con respecto a la energía solar acumulada se ajustaron a cinéticas de primer orden, con un coeficiente de correlación superior a 0,99 en todos los casos excepto en el caso del S-TiO₂ cuya actividad es muy limitada.

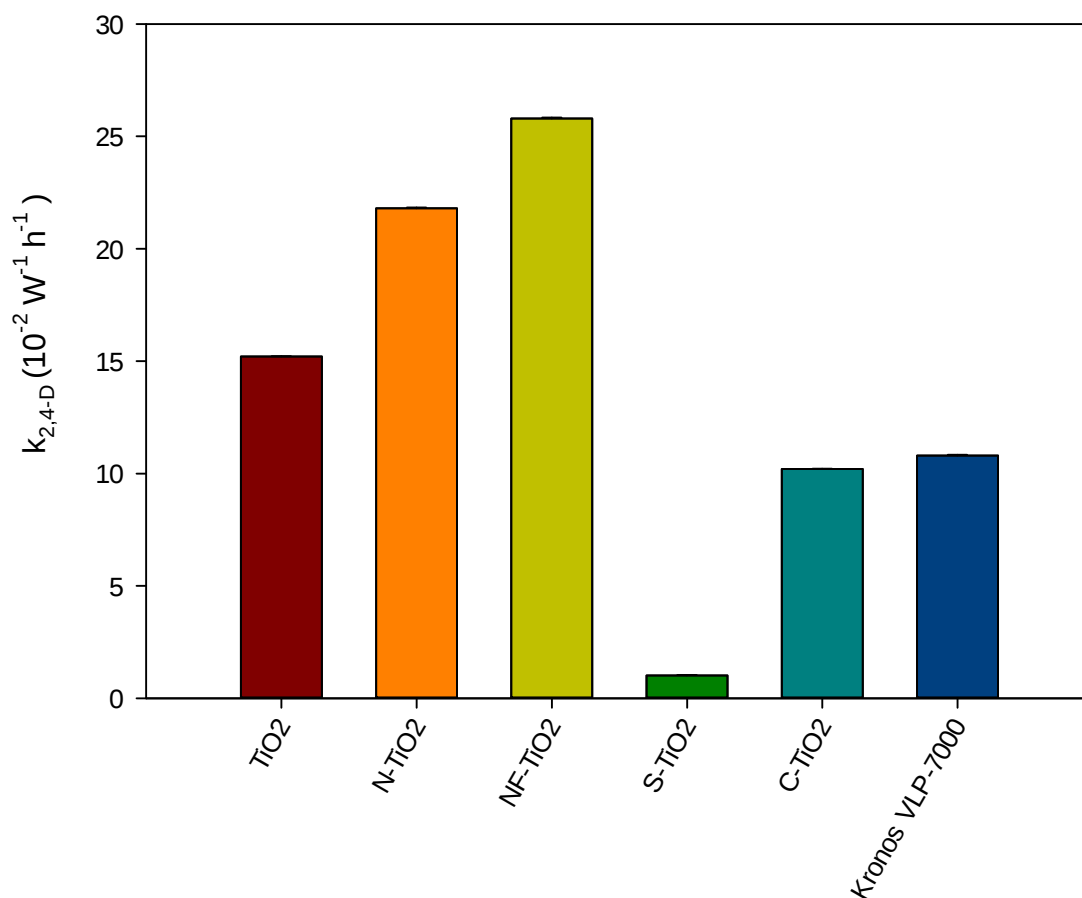


Figura 5.12. Comparativa de las constantes aparentes de degradación de 2,4-D en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar

En cuanto a la mineralización de este compuesto, los resultados presentados en la Figura 5.13 muestran de nuevo al igual que ocurría con el fenol que la mineralización en el Kronos es la más elevada junto con el N-TiO₂. Así mismo la velocidad de mineralización de este compuesto bajo radiación solar es más elevada. En este caso, utilizando el catalizador N-TiO₂ en 4 horas de radiación máxima= 50 W m⁻² se elimina el 80% del carbono orgánico presente en la muestra.

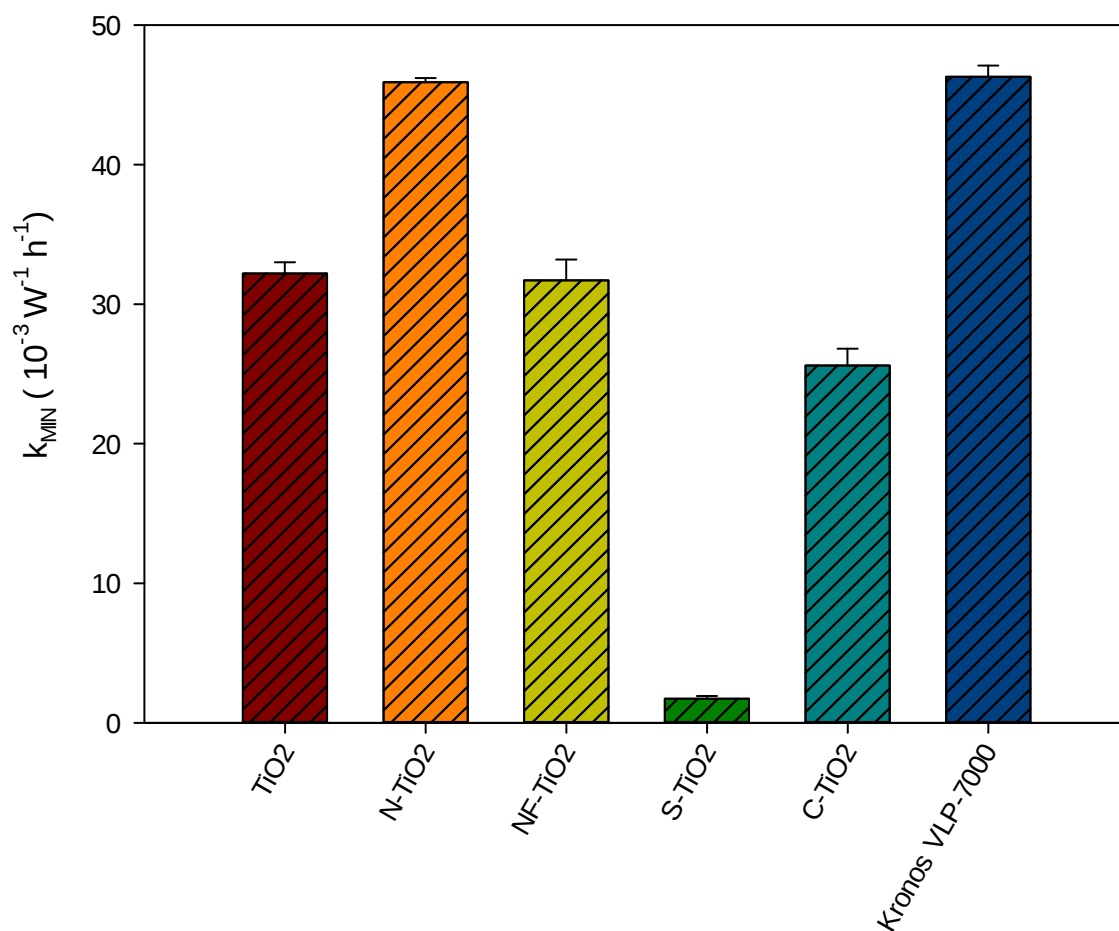


Figura 5.13. Comparativa de las constantes aparentes de mineralización de 2,4-D en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar.

Por último se estudió la fotoactividad de los materiales dopados en la eliminación y mineralización del pesticida imazalil (IMZ). Los resultados muestran que las constantes aparentes de degradación de este compuesto son intermedias entre las del 2,4-D y el fenol tal y como se puede observar en la figura 5.14.

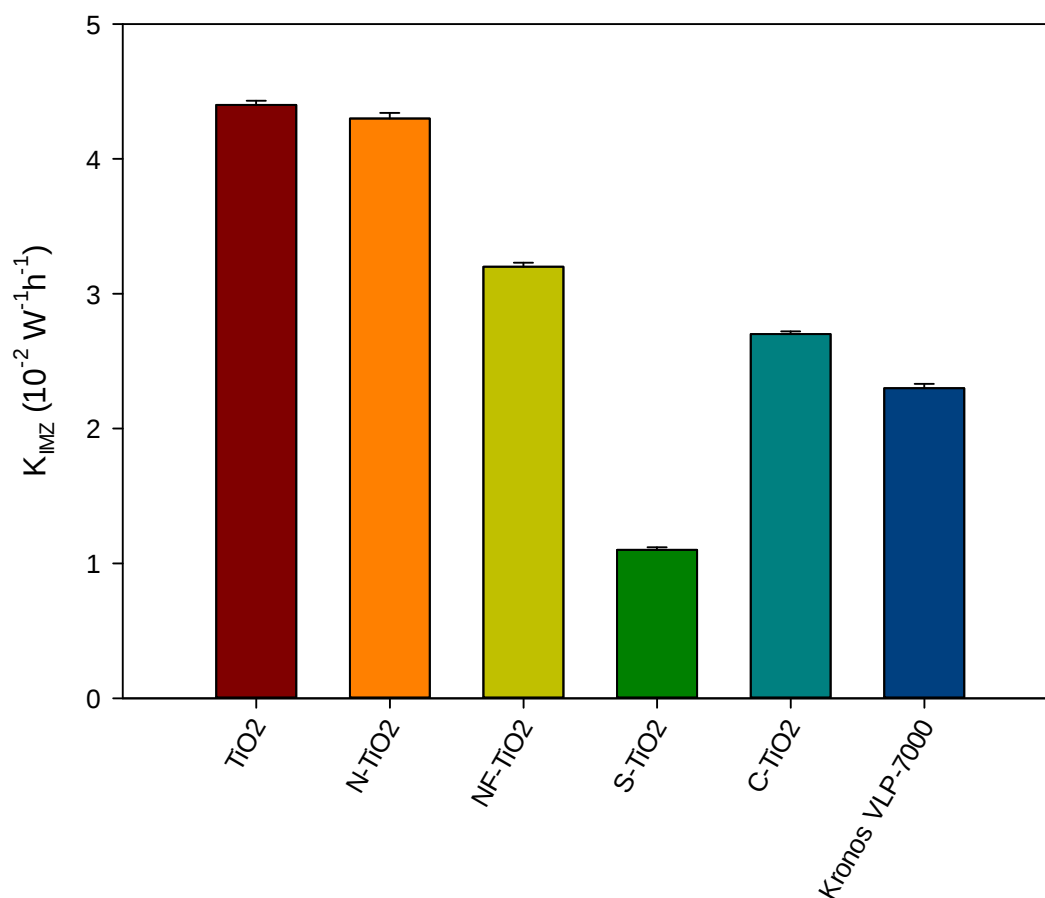


Figura 5.14. Comparativa de las constantes aparentes de degradación de IMZ en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar.

En el caso de la degradación de imazalil, ninguno de los materiales dopados presenta mayor fotoactividad que el no dopado, siendo también el material dopado con N el que presenta una mejor actividad fotocatalítica. El material dopado con carbono presenta mejor actividad que el comercial kronos VLP 7000.

Los resultados de mineralización de este compuesto se muestran en la Figura 5.15.

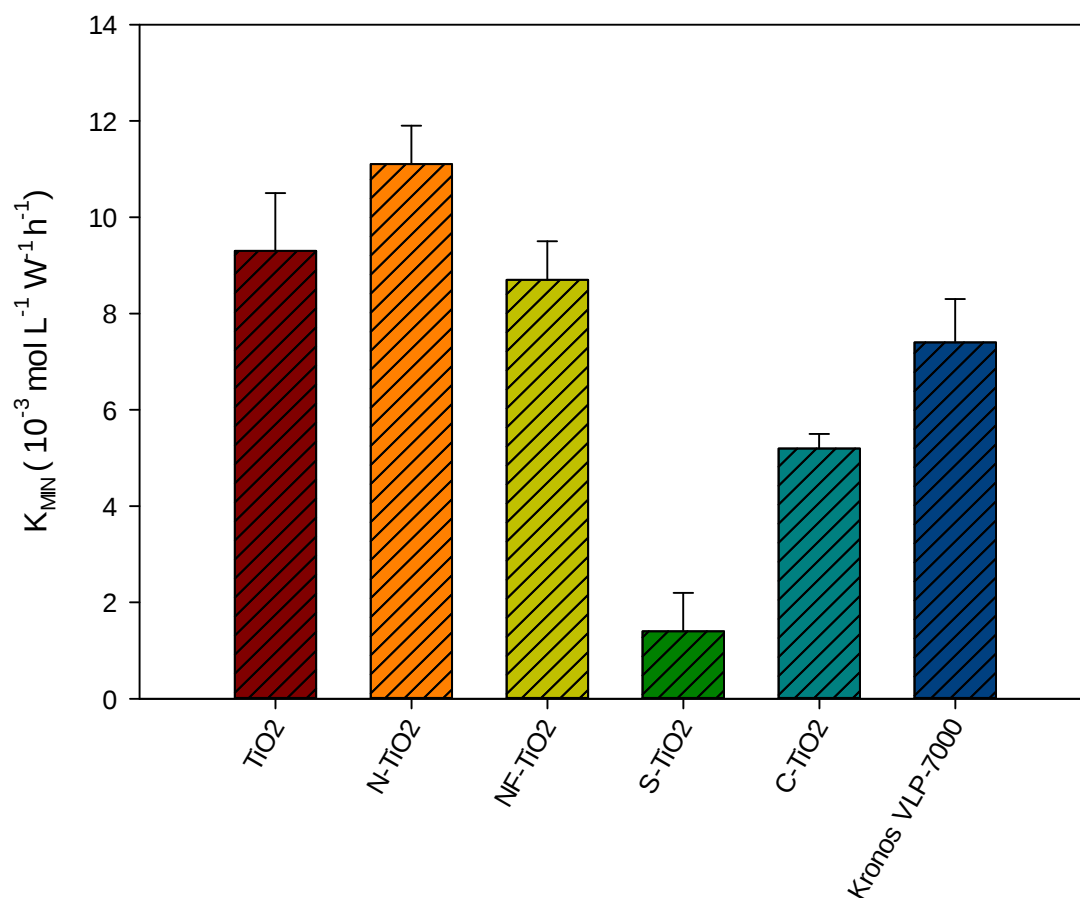


Figura 5.15. Comparativa de las constantes aparentes de degradación de IMZ en función de la energía acumulada obtenida para cada uno de los fotocatalizadores bajo radiación solar.

En el caso de la mineralización, las constantes de mineralización para el material sin dopar y los dopados con N y N-F son muy similares. En este caso la mineralización de imazalil utilizando el kronos fue ligeramente peor que cuando se degradó fenol o 2,4-D.

5.6 Comparación de la fotoactividad bajo radiación solar con catalizadores modificados estructuralmente.

Finalmente se compararon los resultados bajo radiación solar del comercial P25, el catalizador EST-1023t sintetizado en el capítulo anterior y el NF-TiO₂ tanto en la degradación como en la mineralización de fenol, 2,4-D e imazalil a una concentración

inicial de 50 mg L^{-1} . En la figura 5.16 se muestran los resultados en la evolución de la concentración de fenol en presencia de EST-1023t, P25y NF- TiO_2 .

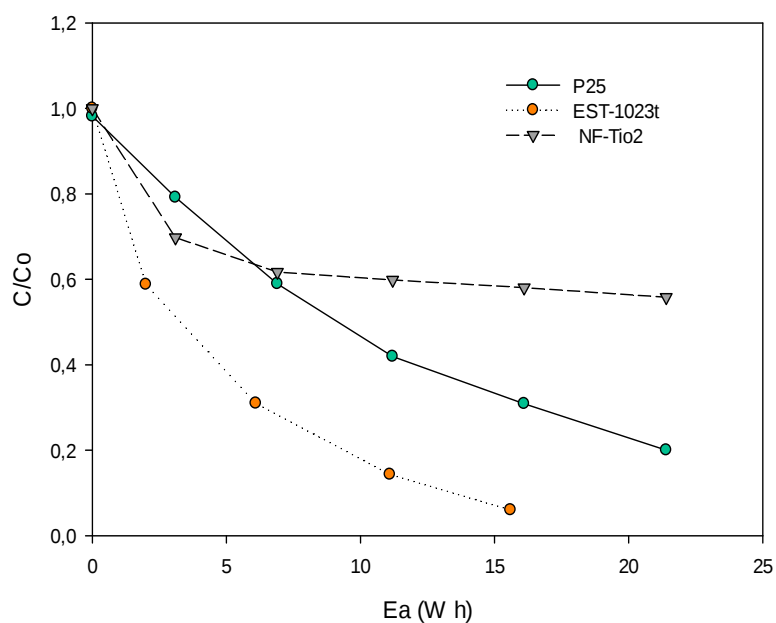


Figura 5.16. Evolución de la concentración de fenol en presencia de EST-1023t, P25y NF- TiO_2 . Los resultados muestran que el material EST-1023t es mucho más eficiente en la degradación de fenol que el comercial P25 y que el dopado con nitrógeno y fluor.

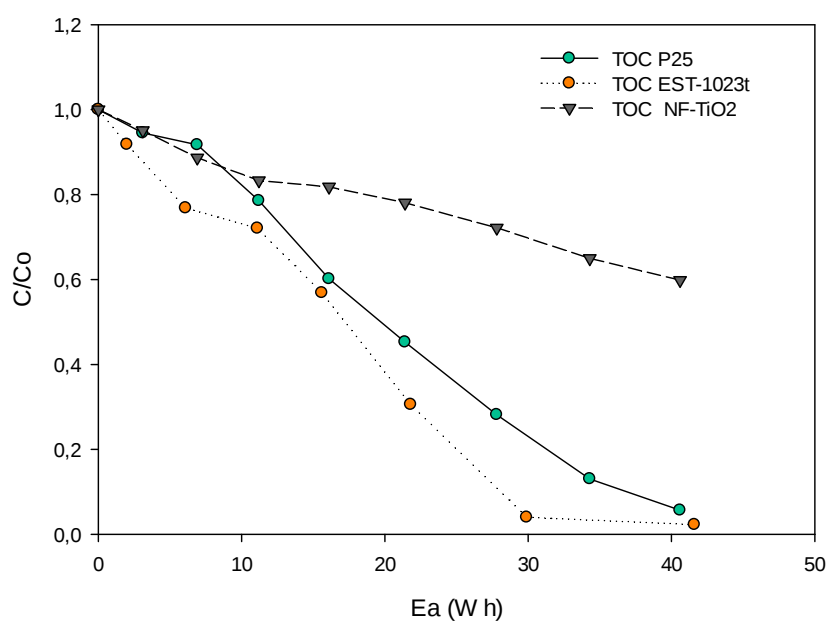


Figura 5.17. Evolución de la mineralización de fenol en presencia de EST-1023t, P25y NF- TiO_2 .

Tal y como se observaba en los estudios realizados en el laboratorio con lámpara UV, la mineralización es ligeramente más rápida utilizando el material con elevado tamaño de partícula tanto anatasa como rutilo.

En el caso del 2,4-D el material dopado presenta una actividad más parecida a los materiales sin dopar tal y como se muestra en la Figura 5.18.

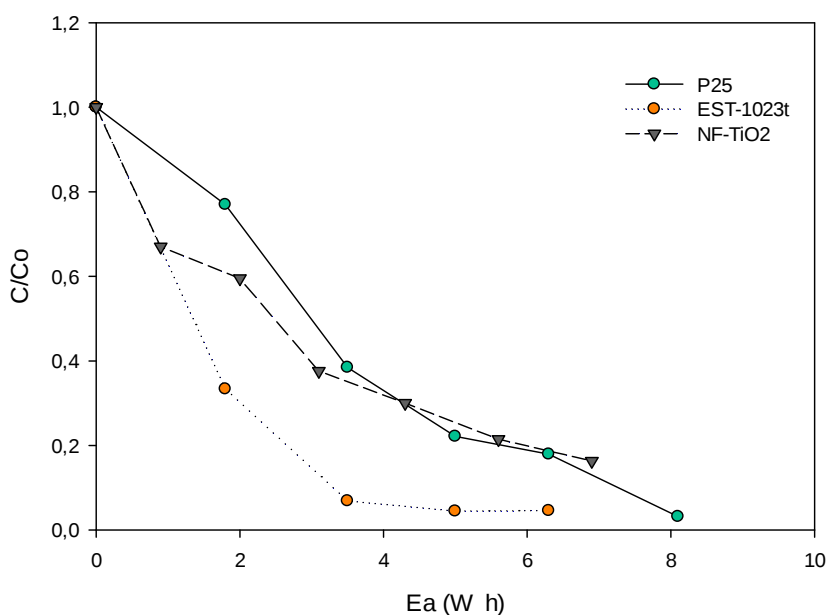


Figura 5.18. Evolución de la concentración de 2,4-D en presencia de EST-1023t, P25y NF-TiO₂.

En el caso de la mineralización de este compuesto los catalizadores sin dopar resultaron ser mucho más eficientes.

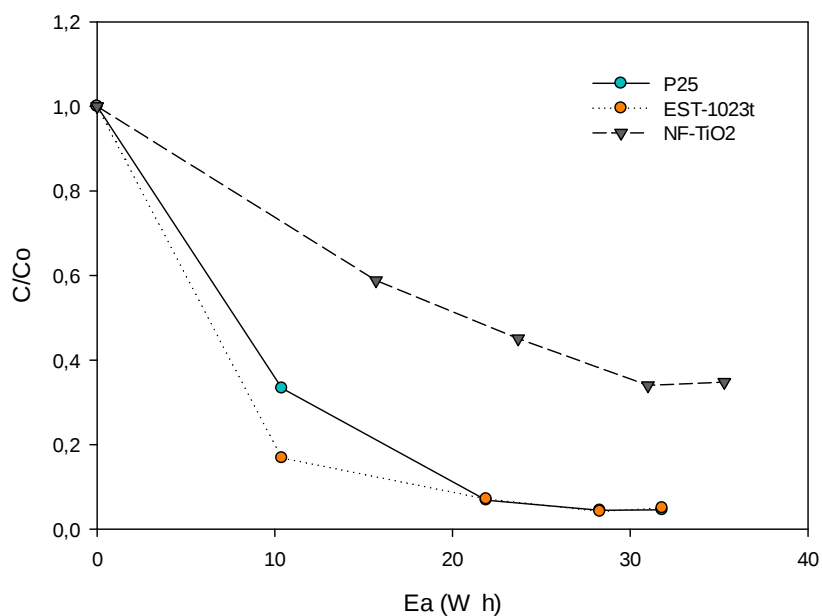


Figura 5.19. Evolución de la mineralización de 2,4-D en presencia de EST-1023t, P25 y NF-TiO₂.

A continuación en las Figuras 5.20 y 5.21 se muestra la comparativa de los fotocatalizadores en la degradación y en la mineralización de Imazalil (IMZ).

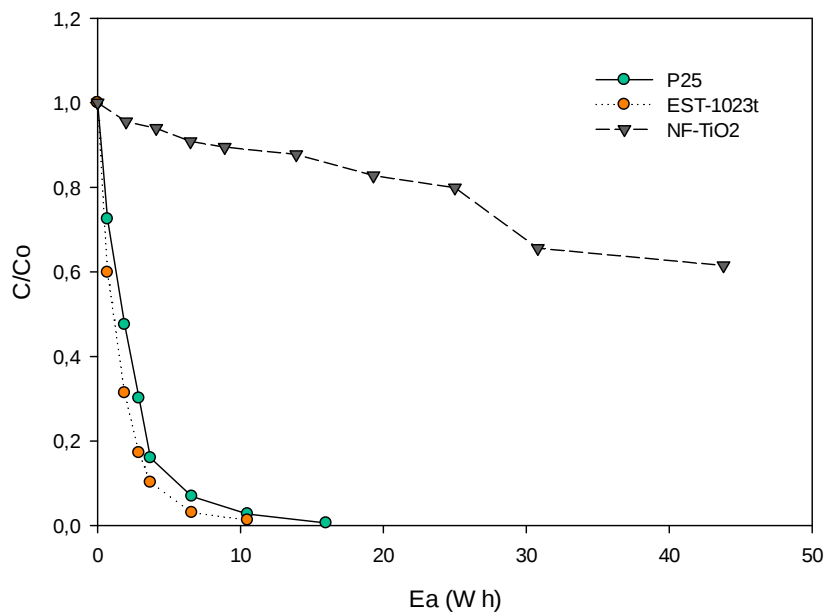


Figura 5.20. Evolución de la degradación de IMZ en presencia de EST-1023t, P25 y NF-TiO₂.

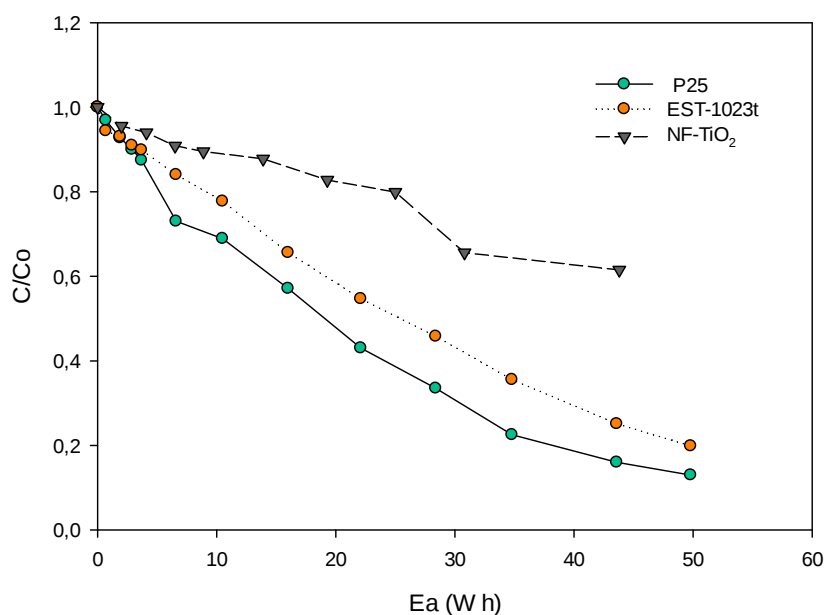


Figura 5.22. Evolución de la mineralización de IMZ en presencia de EST-1023t, P25y NF-TiO₂.

Se observa que tanto en la degradación como en la mineralización de este compuesto, de nuevo los fotocatalizadores sin dopar pero con un tamaño de partícula elevado y con un porcentaje rutilo resultaron ser más fotoactivos bajo radiación solar.

5.7 Estudios en planta piloto solar.

Finalmente se realizó un estudio comparativo del comportamiento del EST-1023t, el ECT-1023t y del comercial P25 en la planta piloto solar de 5 litros de capacidad (Figura 5.23). Se estudió tanto la evolución de este compuesto, la mineralización y la toxicidad. Posteriormente, se evaluó el comportamiento de los materiales tras 6 ciclos de reutilización y la velocidad de sedimentación para ver la facilidad de aplicar un proceso de filtración posterior al proceso fotocatalítico para una aplicación real de la fotocatálisis con los materiales utilizados en esta tesis doctoral.

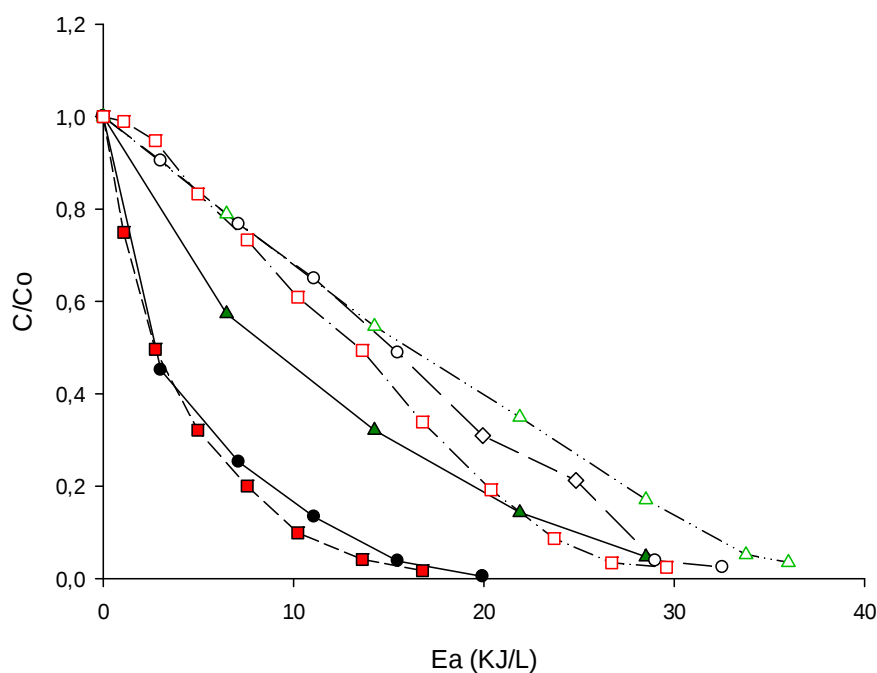


Figura 5.23. Perfiles de concentración relativa de fenol (símbolos llenos) y de la mineralización (símbolos vacíos) en función de la energía solar acumulada en presencia de distintos fotocatalizadores (▲△) P25; (■□) EST-1023t; (●◇) ECT-1023t

El EST-1023t resulto ser ligeramente más fotoactivo que el ECT-1023t en la degradación de fenol. Para eliminar el 90% de fenol solamente es necesario 10 KJ/L de Energía acumulada o lo que es lo mismo 69,3 minutos de radiación a la máxima intensidad (50 Wm^{-2}). Al igual que ocurría en el laboratorio con los reactores de 0,2 L la mineralización de fenol es mucho más rápida cuando se utiliza el material preparado con sulfúrico.

La comparativa entre la velocidad de degradación y mineralización de fenol utilizando reactores tipo batch de 0,2 L de capacidad y el reactor piloto de 5 Litros se muestra en la Figura 5.24.

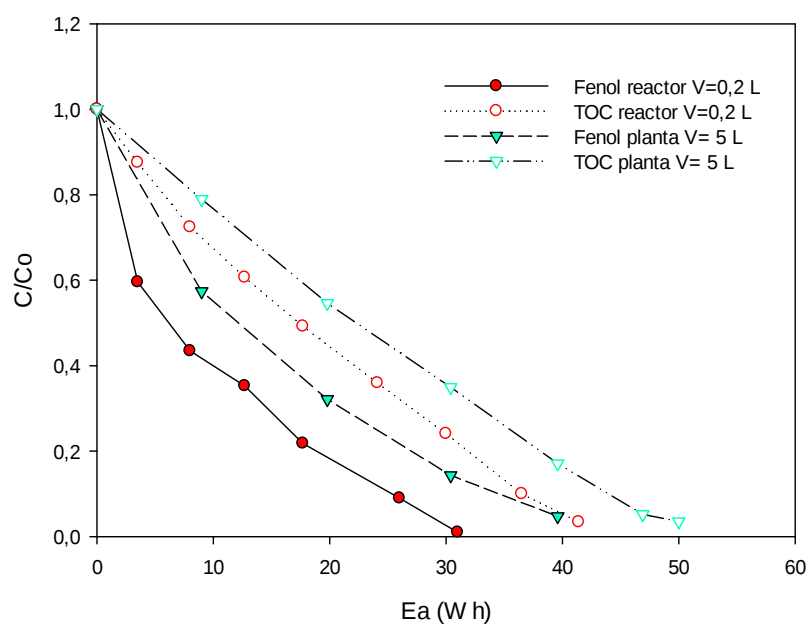


Figura 5.24. Comparativa de los perfiles de concentración relativa de fenol (símbolos llenos) y de la mineralización (símbolos vacíos) en función de la energía solar utilizando reactores de laboratorio de 0,2 L de capacidad y la planta piloto solar de 5 Litros de capacidad con el fotocatalizador P25.

Los resultados muestran un comportamiento similar de ambos reactores, siendo la velocidad de degradación y de mineralización del fenol más lenta en el reactor piloto debido principalmente a que la relación volumen irradiado frente al volumen total es 0,36 en la planta piloto y 1 en los reactores de laboratorio.

Posteriormente se evaluó la evolución de la toxicidad sobre la bacteria marina *Vibrio Fischeri* con los tres catalizadores (Figura 5.25.)

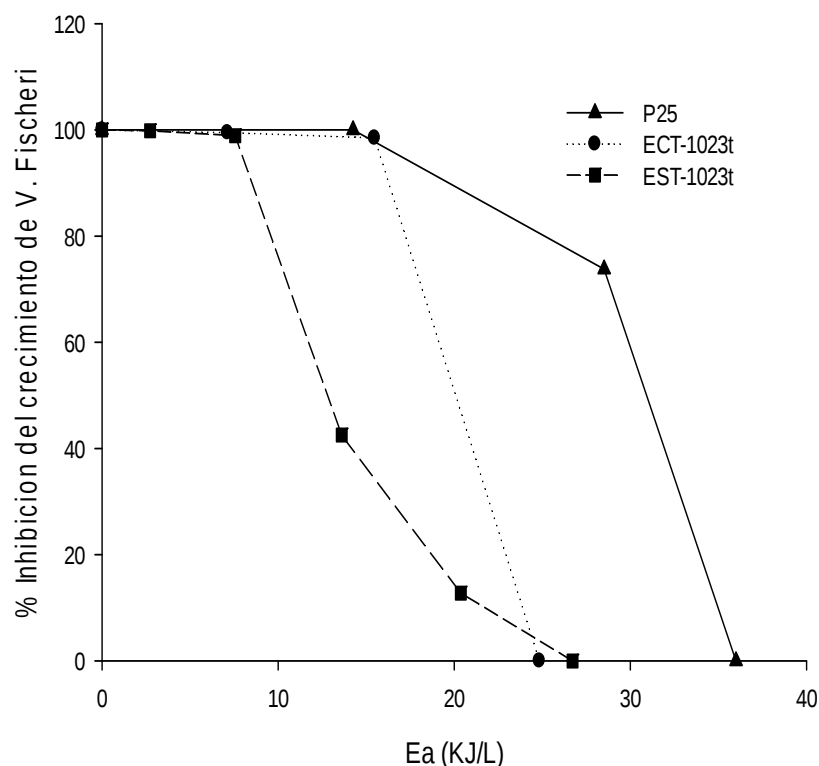


Figura 5.25. Evaluación de la eliminación de la toxicidad utilizando cada uno de los res fotocatalizadores.

Se observa que el EST-1023t también resultó ser más eficiente en la eliminación de los efectos tóxicos del fenol y de sus intermedios.

5.7.1 Estudios de reutilización de los fotocatalizadores

La posibilidad de la reutilización de los catalizadores es una condición necesaria para una aplicación real de la fotocatálisis heterogénea en la descontaminación de agua. Por esa razón, los fotocatalizadores más fotoactivos en la eliminación de aguas como son el EST-1023t y el P25 han sido reutilizados hasta 6 veces. Para ello se ha utilizado 2 g/L de catalizador y se ha evaluado la mineralización de cada ciclo fijando una energía acumulada de 40 KJ L^{-1} utilizando una concentración inicial de fenol de 50 mg/L a pH natural. Los resultados se muestran en la Figura 5.26.

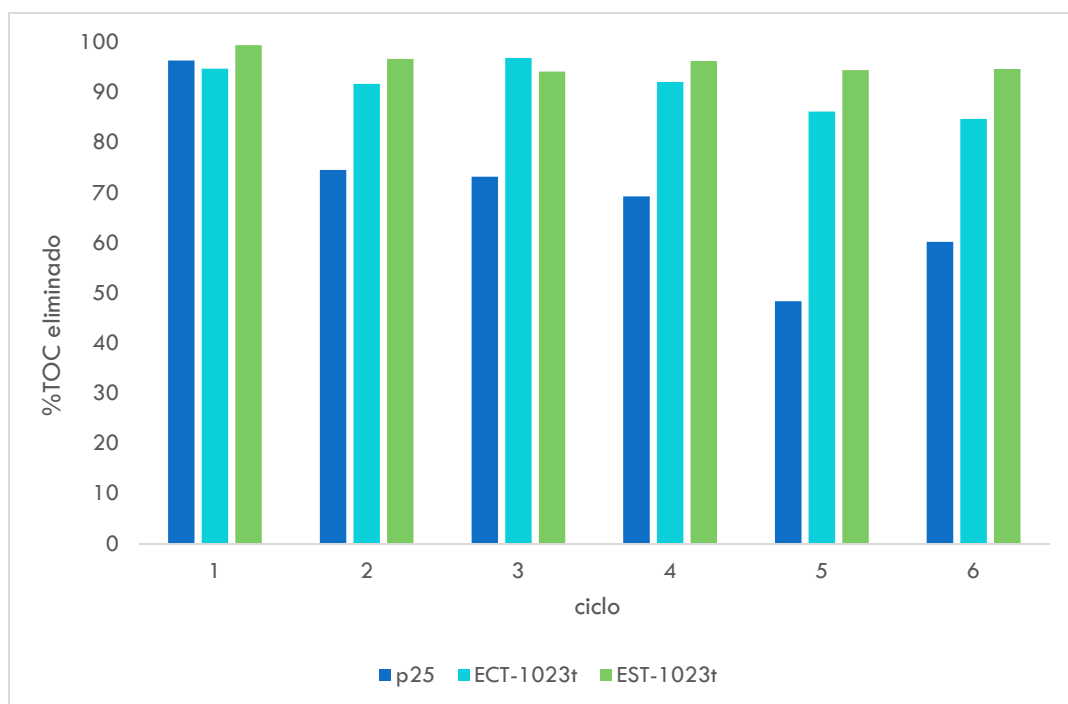


Figura 5.26. Porcentaje de carbon orgánico total eliminado a los distintos ciclos de tratamiento utilizando P25, ECT-1023t o EST-1023t.

Como puede observarse la eficiencia del P25 en la mineralización de fenol disminuye ligeramente después de cada ciclo. Por el contrario, el porcentaje de TOC eliminado después de cada ciclo apenas varía utilizando los fotocatalizadores ECT-1023t y EST-1023t.

Con el objeto de evaluar si esa pérdida de actividad es por desactivación del material o por perdidas del mismo en las tuberías o en el depósito de la planta se ha estudiado la cantidad que se mantiene en suspensión después de cada ciclo. Los resultados se muestran en la figura 5.27.

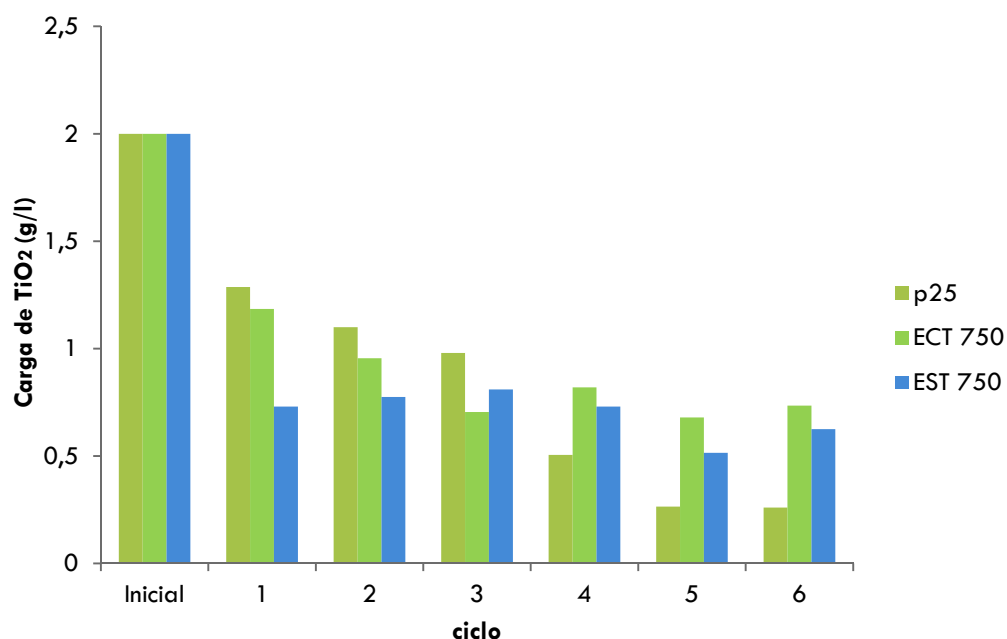
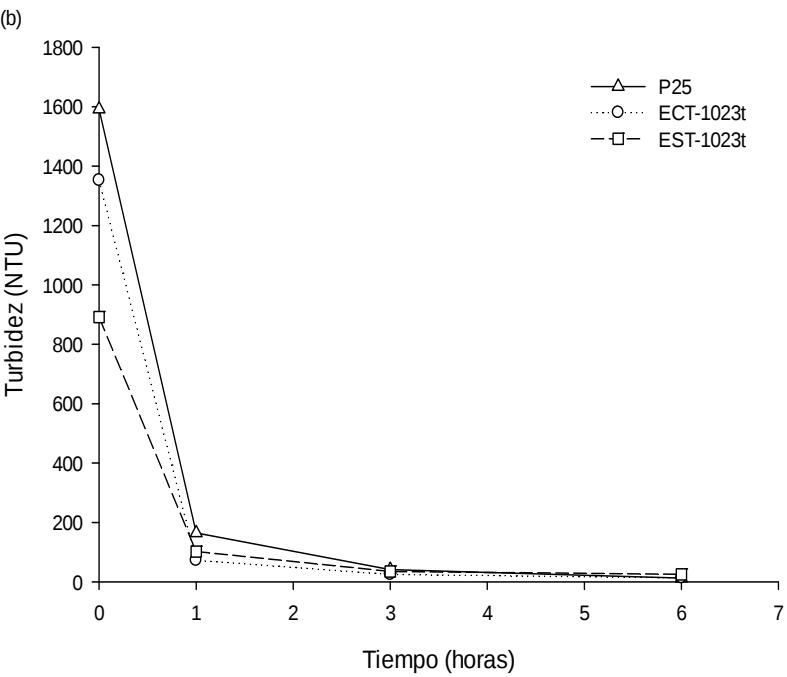
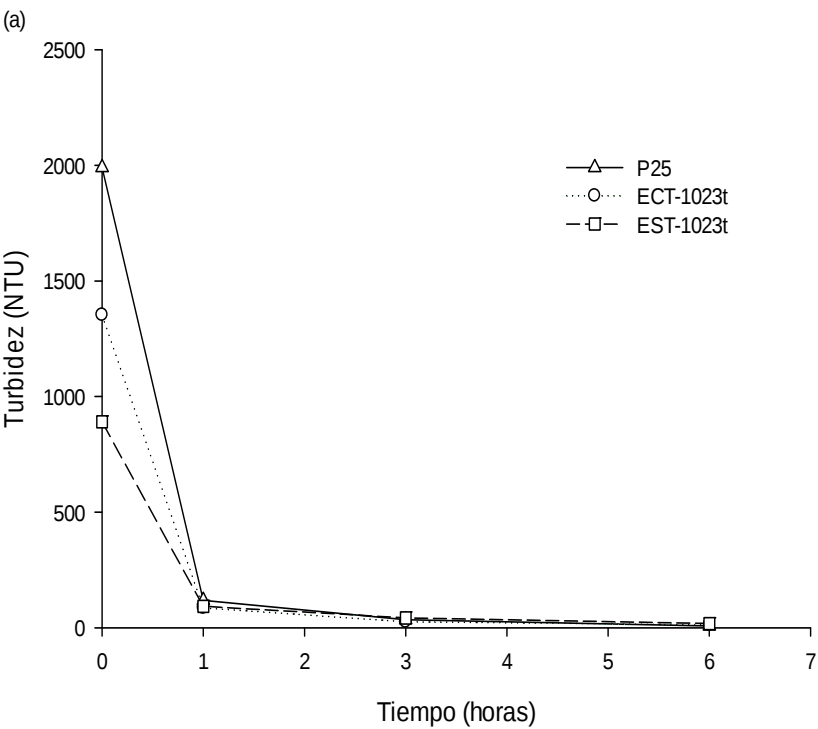


Figura 5.27. Pérdida de carga del catalizador después de cada ciclo utilizando Evonik P25 y los catalizadores sintetizados.

Como se aprecia en la figura 5.27 las pérdidas de P25 son superiores. El tamaño de agregado de este material hace que sea más fácil su adhesión a las paredes de las tuberías incluso en el interior de los tubos de borosilicato de la planta. Una de las principales ventajas del mayor tamaño de agregado de los fotocatalizadores ECT y EST es que la sedimentación después de cada ciclo es mejor.

5.7.2 Estudio de sedimentabilidad

Se estudió la velocidad de sedimentación de los tres catalizadores en tres tipos de agua diferentes. Los estudios se hicieron a pH igual al punto de carga cero de cada uno de los materiales siendo este 5 para los materiales sintetizados con ácidos y 6,3 para el P25.



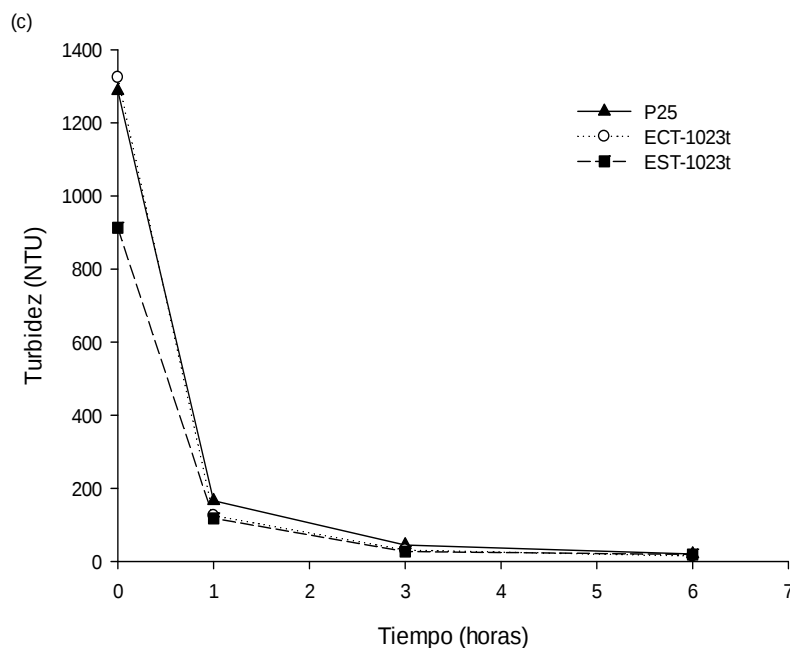


Figura 5.28. Comparación de la velocidad de sedimentación de la suspensión de P25, ECT-1023t y EST-1023t en a) agua ultrapura b) agua dulce de embalse and c) agua potable a $\text{pH}=\text{IEP}$ ($[\text{TiO}_2] = 1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Casi el total de los fotocatalizadores ECT-1023t y EST-1023t se sedimentaron después de tres horas. Sin embargo para el caso del P25 se necesitaron 6 horas más para alcanzar la misma turbidez. Estos resultados se atribuyen al tamaño de los agregados de los materiales preparados que son superiores al P25 tal y como se observa en la Figura 5.29. Esta condición es ventajosa a la hora de escalar el proceso ya que permite una mejor separación de las partículas por filtración. En el caso del agua del embalse casi el total del fotocatalizador se sedimentó tras una hora mientras que fueron necesarias tres horas para que el P25 sedimentara.

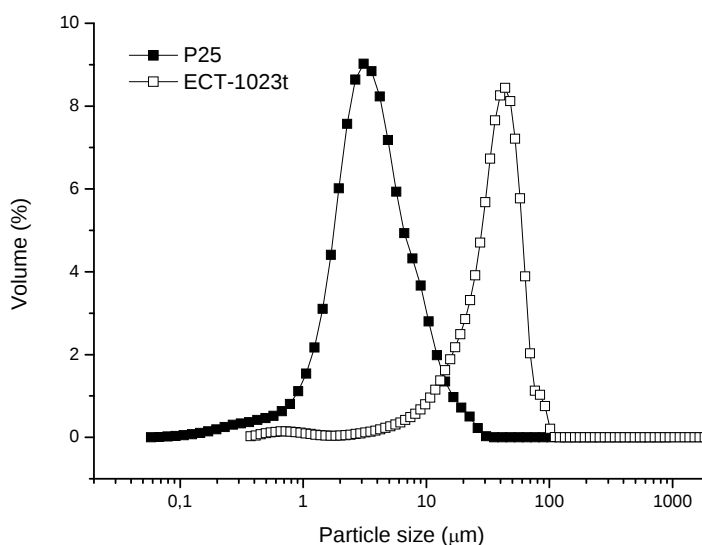


Figure 5.29. Agregados de suspensions de P25 y ECT-1023t.

5.8 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la fotoactividad de materiales dopados con aniones no metálicos. En concreto N, C y S. Así mismo se ha evaluado la actividad de un fotocatalizador codopado con N y F. La fotoactividad de estos materiales que en previos estudios habían mostrado cierta actividad bajo radiación visible ha sido evaluada bajo radiación solar. La eficiencia en la degradación de fenoles y pesticidas orgánicos ha sido evaluada utilizando fenol, 2,4-D e imazalil como modelo de estos compuestos. Los resultados de estos materiales dopados han sido comparados con el único fotocatalizador comercial con supuesta actividad en el visible comercializado (Kronos VLP 7000) así como con un catalizador sin dopar con características estructurales similares a los dopados.

- 1- Los resultados indican que la actividad de estos materiales dopados es bastante limitada siendo en co-dopado N-F- TiO_2 en términos globales en más fotoactivo de los estudiados, para la eliminación de contaminantes orgánicos que se adsorben o no**

sobre la superficie del catalizador como es el caso de fenol y 2,4-D.

En el caso de la eficiencia de estos materiales dopados son más eficientes cuando la molécula se adsorbe fuertemente sobre la superficie del fotocatalizador como es el caso de 2,4-D a pH 3.

Finalmente se ha comparado uno de los materiales más eficientes del capítulo anterior el EST-1023 con el P25 y el NF-TiO₂ en la eliminación y en la mineralización de estos contaminantes. Se observa en este caso que:

2- El EST-1023t y el comercial P25 resultaron ser más eficientes que todos los materiales dopados en la degradación de los compuestos orgánicos estudiados bajo radiación solar.

En el caso de la degradación de 2,4-D la fotoactividad de los tres fotocatalizadores fue más parecida. Sin embargo en la degradación de IMZ a pH 5 donde hay una repulsión entre el fotocatalizador y el compuesto el material dopado resultó ser muy poco activo, lo que indica que la degradación vía radicales HO• libres en este tipo de materiales está muy desfavorecida.

Por último se estudió la degradación bajo radiación solar y en planta piloto de los fotocatalizadores más eficientes de los preparados en estos dos capítulos. Los resultados concluyen que:

3- El EST-1023t es un fotocatalizador altamente fotoactivo en degradación y mineralización de compuestos orgánicos y que su reutilización es posible resultando a su vez el proceso de separación del fotocatalizador del agua mucho más fácil.

La aplicación real de la fotocatálisis solar con este tipo de catalizador resulta más viable que con el comercial P25.

5.9 Referencias

- Liu, S., - Yu, J., - Wang, W. - Effects of annealing on the microstructures and photoactivity of fluorinated N-doped TiO₂. - *Physical Chemistry Chemical Physics* (- 38), - 12308.
- Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki, T. 2014. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chemical reviews* 114 (19), 9824-9852.
- Chen, C., Ma, W., Zhao, J. 2010. Photocatalytic degradation of organic pollutants by co-doped TiO₂ under visible light irradiation. *Current Organic Chemistry* 14 (7), 630-644.
- Chen, X. and Burda, C. 2008. The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* 130 (15), 5018-5019.
- Czoska, A. M., Livraghi, S., Chiesa, M., Giamello, E., Agnoli, S., Granozzi, G., Finazzi, E., Valentin, C. D., Pacchioni, G. 2008. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (24), 8951-8956.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A. 2009. Reduced and n-Type Doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ Species. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (48), 20543-20552.
- Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Czoska, A. M., Paganini, M. C., Giamello, E. 2008. Density functional theory and electron paramagnetic resonance study on the effect of N-F codoping of TiO₂. *Chemistry of Materials* 20 (11), 3706-3714.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Giamello, E. 2005. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (23), 11414-11419.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A. 2004. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 70 (8), 085116-1-085116-4.
- Dozzi, M. V. and Selli, E. 2013. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 14 (1), 13-28.
- Dozzi, M. V., Livraghi, S., Giamello, E., Selli, E. 2011. Photocatalytic activity of S- and F-doped TiO₂ in formic acid mineralization. *Photochemical and Photobiological Sciences* 10 (3), 343-349.
- Dozzi, M. V., Ohtani, B., Selli, E. 2011. Absorption and action spectra analysis of ammonium fluoride-doped titania photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (40), 18217-18227.
- Dozzi, M. V., Livraghi, S., Giamello, E., Selli, E. 2011. Photocatalytic activity of S- and F-doped TiO₂ in formic acid mineralization. *Photochemical & Photobiological Sciences* 10 (3), 343-349.

- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. C. 2015. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25, 1-29.
- Fotiou, T., Triantis, T., Kaloudis, T., Hiskia, A. 2015. Photocatalytic degradation of cylindrospermopsin under UV-A, solar and visible light using TiO₂. Mineralization and intermediate products. *Chemosphere* 119, S89-S94.
- Fotiou, T., Triantis, T. M., Kaloudis, T., Hiskia, A. 2015. Evaluation of the photocatalytic activity of TiO₂ based catalysts for the degradation and mineralization of cyanobacterial toxins and water off-odor compounds under UV-A, solar and visible light. *Chemical Engineering Journal* 261, 17-26.
- Goldstein, S., Behar, D., Rabani, J. 2009. Nature of the oxidizing species formed upon uV photolysis of c-TiO₂ aqueous suspensions. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (28), 12489-12494.
- Gulbinski W., Mathur S., Shen H., Suszko T., Gilewicz A., Warcholinski B., Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/aC:H thin films deposited by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005)302–310.
- Han, C., Pelaez, M., Likodimos, V., Kontos, A. G., Falaras, P., O'Shea, K., Dionysiou, D. D. 2011. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (1-2), 77-87.
- Hao Wang and James, P. L. 2005. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (21), L209.
- Huang X.H., Tang Y.C., Hu C., Yu H.Q., Chen C.S..Preparation and characterization of visible-light-active nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst. *J Environ Sci (China)*. 2005;17(4):562-5.
- Irie, H., Washizuka, S., Hashimoto, K. 2006. Hydrophilicity on carbon-doped TiO₂ thin films under visible light. *Thin Solid Films* 510 (1-2), 21-25.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K. 2003. Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. *Chemistry Letters* 32 (8), 772-773.
- J.M. Orth-Gerber, H. E. K. 2005. Titanium Dioxide Photocatalyst Containing Carbon and Method for its Production, US. 11/095,299 (US 2005/0226761).
- Kavitha, R. and Devi, L. G. 2014. Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2), 857-867.
- Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., Ingler Jr., W. B. 2002. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* 297 (5590), 2243-2245.
- Klauson, D., Portjanskaja, E., Preis, S. 2008. Visible light-assisted photocatalytic oxidation of organic pollutants using nitrogen-doped titania. *Environmental Chemistry Letters* 6 (1), 35-39.
- Kontos, A. I., Kontos, A. G., Raptis, Y. S., Falaras, P. 2008. Nitrogen modified nanostructured titania: Electronic, structural and visible-light photocatalytic properties. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* 2 (2), 83-85.

Likodimos, V., Han, C., Pelaez, M., Kontos, A. G., Liu, G., Zhu, D., Liao, S., De La Cruz, A. A., O'Shea, K., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D., Falaras, P. 2013. Anion-doped TiO₂ nanocatalysts for water purification under visible light. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (39), 13957-13964.

Liu, G., Han, C., Pelaez, M., Zhu, D., Liao, S., Likodimos, V., Ioannidis, N., Kontos, A. G., Falaras, P., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D. 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles. *Nanotechnology* 23 (29).

Liu, G., Niu, P., Sun, C., Smith, S. C., Chen, Z., Lu, G. Q., Cheng, H. -. 2010. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society* 132 (33), 11642-11648.

Lu, Y., Hirohashi, M., Sato, K. 2006. Thermoelectric properties of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} fabricated by reduction treatment using carbon powder. *Materials Transactions* 47 (6), 1449-1452.

Manassero, A., Satuf, M. L., Alfano, O. M. 2013. Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation. *Chemical Engineering Journal* 225, 378-386.

Morgan, B. J. and Watson, G. W. 2009. A Density Functional Theory + U Study of Oxygen Vacancy Formation at the (110), (100), (101), and (001) Surfaces of Rutile TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (17), 7322-7328.

Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M. 2004. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis A: General* 265 (1), 115-121.

Ohno, T., Tsubota, T., Nishijima, K., Miyamoto, Z. 2004. Degradation of Methylene Blue on Carbonate Species-doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Light. *Chemistry Letters* 33 (6), 750-751.

Ohno, T., Tsubota, T., Toyofuku, M., Inaba, R. 2004. Photocatalytic Activity of a TiO₂ Photocatalyst Doped with C⁴⁺ and S⁴⁺ Ions Having a Rutile Phase Under Visible Light. *Catalysis Letters* 98 (4), 255-258.

Pelaez, M., de la Cruz, A. A., Stathatos, E., Falaras, P., Dionysiou, D. D. 2009. Visible light-activated N-F-codoped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water. *Catalysis Today* 144 (1-2), 19-25.

Saha, N. C. and Tompkins, H. G. 1992. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics* 72 (7), 3072-3079.

Sakthivel, S. and Kisch, H. 2003. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition* 42 (40), 4908-4911.

Serpone, N. 2006. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *Journal of Physical Chemistry B* 110 (48), 24287-24293.

- Tachikawa, T., Takai, Y., Tojo, S., Fujitsuka, M., Irie, H., Hashimoto, K., Majima, T. 2006. Visible Light-Induced Degradation of Ethylene Glycol on Nitrogen-Doped TiO₂ Powders. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (26), 13158-13165.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., Tanaka, S., Sumita, T., Asai, K. 2003. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Journal of Applied Physics* 93 (9), 5156-5160.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K. 2002. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters* 81 (3), 454-456.
- Vitiello, R. P., Macak, J. M., Ghicov, A., Tsuchiya, H., Dick, L. F. P., Schmuki, P. 2006. N-Doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochemistry Communications* 8 (4), 544-548.
- Wang, Q., Chen, C., Ma, W., Zhu, H., Zhao, J. 2009. Pivotal role of fluorine in tuning band structure and visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂. *Chemistry - A European Journal* 15 (19), 4765-4769.
- Wang, Q., Chen, C., Ma, W., Zhu, H., Zhao, J. 2009. Pivotal role of fluorine in tuning band structure and visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂. *Chemistry - A European Journal* 15 (19), 4765-4769.
- Wang, Y., Li, J., Peng, P., Lu, T., Wang, L. 2008. Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light. *Applied Surface Science* 254 (16), 5276-5280.
- Yamaki, T., Umebayashi, T., Sumita, T., Yamamoto, S., Maekawa, M., Kawasuso, A., Itoh, H. 2003. Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 206, 254-258.
- Yan, X., Ohno, T., Nishijima, K., Abe, R., Ohtani, B. 2006. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chemical Physics Letters* 429 (4-6), 606-610.
- Zabek, P., Eberl, J., Kisch, H. 2009. On the origin of visible light activity in carbon-modified titania. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (2), 264-269.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS



6 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS.

6.1 Introducción

Existen numerosas sustancias químicas con efectos perniciosos sobre el medio ambiente. Dentro de los efectos nocivos de los compuestos químicos observados sobre los seres vivos, los que afectan al sistema hormonal de los seres vivos se encuentran entre los más preocupantes por lo que han sido objeto de numerosos estudios a lo largo de las últimas décadas. El término "disruptor endocrino" (anglicismo procedente de *endocrine disruptor*) aparece por primera vez en la literatura científica en un artículo de 1993 de *Colborn et al. (1993)* en el que se establece que algunas sustancias difundidas en el ambiente alteran o bloquean los mecanismos endocrinos y una exposición a largo plazo puede provocar efectos permanentes. Los efectos de tales sustancias sobre los seres vivos constituyen un problema de salud medioambiental que cuestiona los paradigmas en que se fundamenta el control y la regulación del uso de los compuestos químicos.

Entre las sustancias que alteran los equilibrios endocrinos encontramos: hormonas, algunos elementos constitutivos de las plantas (fitoestrógenos), pesticidas, compuestos usados en la fabricación de plásticos y artículos de consumo, así como subproductos y residuos industriales contaminantes. Su carácter persistente y su facilidad de difusión les hacen estar distribuidos por todo el planeta.

La Unión Europea publicó en su programa estratégico comunitario para los disruptores endocrinos [SEC (2007) 1635] un listado de 320 sustancias que mostraron evidencia o potencial evidencia de efectos disruptores endocrinos sobre animales o humanos. En las Tabla 6.1-Tabla 6.4 se detallan algunos de los compuestos sintéticos de este listado así como el sistema hormonal que interfieren y la relación de publicaciones que describen tal efecto.

Tabla 6.1. Compuestos organoclorados persistentes y pesticidas.

Compuesto	Sistema hormonal afectado	Referencia
Hexaclorobenceno (HCB)	Tiroide	<i>Akhtar et al. 1996</i>
1,2-dibromoetano	Reproductivo	<i>Brittebo et al. 1987</i>
Cloroformo	Reproductivo	<i>Brittebo et al. 1987</i>
Dioxinas and furanos	Reproductivo	<i>Krishnan and Safe 1993</i>
		<i>Klinge et al. 1999</i>
Octachlorostyrene	Tiroide	<i>Sandan et al. 2000</i>
PBBs	Reproductivo/ Tiroide	<i>Bahn et al. 1980</i>
		<i>Henderson et al. 1995</i>
PCBs	Reproductivo/ Tiroide	<i>Korach et al. 1988</i>
		<i>Zoeller et al. 2000</i>
		<i>Grey et al. 1999</i>
PCB, hidroxilados	Tiroide	<i>Cheek et al. 1999</i>
PBDEs	Tiroide	<i>Ilonka et al. 2000</i>
Pentaclorofenol	Tiroide	<i>Bear et al. 1999</i>
		<i>Gerhard et al. 1999</i>
Acetoclor	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Alaclor	Tiroideo	<i>Wilson et al. 1996</i>
Aldrin	Reproductivo	<i>Jorgenson 2001</i>
Aletrin	Reproductivo	<i>Go et al. 1999</i>
Amitrol	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Atrazina	Neuroendocrino- pituitario.	<i>Danzo 1997</i>
Carbaril	Reproductivo	<i>Klotz et al. 1997</i>

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Clorfentezina	Tiroide	<i>Hurley et al. 1998</i>
Clordano	Reproductivo	<i>Willingham et al. 2000</i>
Cipermetrina	Reproductivo	<i>Moore and Waring 2001</i>
DDT	Reproductivo	<i>Soto et al. 1994</i> <i>Lascombe et al. 2000</i> <i>Kupfer et al. 1980</i> <i>Rajapakse et al. 2001</i>
DDE	Reproductivo	<i>Kelce 1995</i>
Dicofol	Reproductivo	<i>Vinggaard et al. 1999</i>
Dieldrin	Reproductivo	<i>Soto et al. 1994</i> <i>Jorgenson 2001</i>
Endosulfan	Reproductivo	<i>Soto et al. 1994</i> <i>Soto et al. 1995</i>
Fenarimol	Reproductivo	<i>Vinggaard et al. 1999</i>
Fenbuconazol	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Fenitrothion	Reproductivo	<i>Tamura et al. 2001</i>
Fenvalerato	Estrogénico	<i>Go et al. 1999</i>
Fipronil	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Heptacloro	Tiroideo	<i>Akhtar et al. 1996</i> <i>Reuber 1987</i>
Heptacloro (Epóxido)	Tiroideo/Reproductivo	<i>Reuber 1987</i>
Iprodiona	Reproductivo	<i>Benhamed 1996</i>
Karate	Tiroideo	<i>Akhtar et al. 1996</i>
Kepona	Reproductivo	<i>Waller et al. 1996</i> <i>Soto et al. 1994</i> <i>McLachlan(ed)</i>
Ketoconazol	Reproductivo	<i>Marty et al. 1999</i> <i>Marty et al. 2001</i>
Lindano(Hexachlorocyclohexane)	Reproductivo	<i>Danzo 1997</i>
Linuron	Reproductivo	<i>Waller et al. 1996</i> <i>Lambright et al. 2000</i>

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA
ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

		<i>Grey et al. 1999</i>
Malation	Tiroideo	<i>Akhtar et al. 1996</i>
Mancozeb	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Maneb	Tiroideo	<i>Toppari et al. 1995</i>
Metomil	Tiroideo	<i>Porter et al. 1993</i> <i>Klotz et al. 1997</i>
Methoxiclolo	Tiroideo	<i>Pickford and Morris 1999</i>
Metribuzina	Tiroideo	<i>Porter et al. 1993</i>
Mirex	Tiroideo	<i>Chen et al. 1986</i> <i>Chernoff et al. 1976</i>
Nitrofenol	Tiroideo	<i>Stevens and Summer 1991</i>
Nonacoloro, trans-	Reproductivo	<i>Willingham et al. 2000</i>
Oxiclordano	Reproductivo	<i>Guillette et al. 1999</i>
Pendimetalin	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Pentacloronitrobenzeno	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Permetrina	Reproductivo	<i>Go et al. 1999</i>
Procimidona	Reproductivo	<i>Ostby et al. 1999</i> <i>Grey et al. 1999</i>
Prodiamina	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Pirimetanil	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Sumitrin	Reproductivo	<i>Go et al. 1999</i>
Tarstar	Tiroideo	<i>Akhtar et al. 1996</i>
Tiazopir	Tiroideo	<i>Hurley et al. 1998</i>
Tiram	Neuroendocrino- pituitario/Tiroideo	<i>Stoker et al. 1993</i>
Toxafeno	Reproductivo/ Tiroideo	<i>Soto et al. 1994</i>
Triadimefon	Reproductivo	<i>Vinggaard et al. 1999</i>
Triadimenol	Reproductivo	<i>Vinggaard et al. 1999</i>
Tributiltin	Reproductivo	<i>Horiguchi et al. 2000</i>
Trifluralin	Reproductivo/ Metabólico	<i>Rawlings et al. 1998</i>

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Vinclozolin	Reproductivo	<i>Soto et al. 1994</i> <i>Soto et al. 1995</i> <i>Kelce et al. 1994</i> <i>Grey et al. 1999</i>
Zineb	Tiroideo	<i>Toppari et al. 1995</i>
Ziram	Tiroideo	<i>Marinovich et al. 1997</i>

Tabla 6.2. Ftalatos.

Compuesto	Sistema hormonal afectado	Referencia
Butil benzil ftalato (BBF)	Reproductivo	<i>Jobling et al. 1995</i>
Di-n-butilftalato (DBF)	Reproductivo	<i>Jobling et al. 1995</i> <i>Harris et al. 1997</i> <i>Grey et al. 1999</i>
Dietilhexilftalato (DEHF)		<i>Jobling et al. 1995</i> <i>Harris et al. 1997</i> <i>Moore et al. 2001</i> <i>Grey et al. 1999</i>
Dietilftalato (DEF)		<i>Harris et al. 1997</i>

Tabla 6.3. Otros compuestos.

Compuesto	Sistema hormonal afectado	Referencia
Benzofenona	Reproductivo	<i>Schlumpf et al. 2001</i>

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Bisfenol A	Reproductivo	<i>Fisher et al. 1999</i>
		<i>Anderson et al. 1999</i>
		<i>Rajapakse et al. 2001</i>
Bisfenol F	Reproductivo	<i>Perez et al. 1998</i>
Benzo(a)pireno	Androgen	<i>Thomas 1990</i>
Carbendazima	Reproductivo	<i>Gray et al. 1990</i>
Dimetiletilsulfonato	Reproductivo	<i>Gray et al. 1999</i>
Perfluorooctanosulfonato	Reproductivo	<i>3M data</i>
Nonilfenol, Octilfenol	Reproductivo	<i>Soto et al. 1991</i>
		<i>Soto et al. 1995</i>
		<i>Danzo 1997</i>
		<i>Lascombe et al. 2000</i>
		<i>Rajapakse et al. 2001</i>
Resorcinol	Tiroideo	<i>Lindsay et al. 1989</i>
Dímeros-trímeros de estireno	Reproductivo	<i>Ohyama et al. 2001</i>

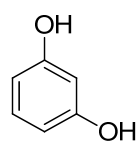
Tabla 6.4. Metales.

Compuesto	Sistema hormonal afectado	Referencias
Arsénico	Glucocorticoideo	<i>Kaltreider et al. 2001</i>
Cadmio	Reproductivo	<i>Stoica et al. 2000</i>
		<i>Johnson et al. 2003</i>
Plomo	Reproductivo	<i>Telisman et al. 2000</i>
		<i>Hanas et al. 1999</i>
Mercurio	Reproductivo/	<i>Facemire et al. 1995</i>

Dada la amplitud de “disruptores” endocrinos existentes, en esta tesis doctoral se ha abordado el estudio de la eliminación fotocatalítica de cuatro compuestos que por su moderada o alta solubilidad pudieran estar presentes en aguas: resorcinol, bisfenol A, triadimenol y pirimetanil. Los dos primeros pertenecen al grupo químico de los derivados fenólicos y tanto pirimetanil como triadimenol son fungicidas de los grupos anilino pirimidinico y conazoles, respectivamente. A continuación, en las Tabla 6.5 a Tabla 6.8 se detallan las principales características físico-químicas así como los usos más relevantes de los mismos.

Tabla 6.5. Características químico-físicas, principales usos y efecto interruptor hormonal de resorcinol.

Compuesto



Resorcinol

Nombre sistemático	Benceno-1,3-diol
Fórmula molecular	C ₆ H ₄ (OH) ₂
Número de CAS	108-46-3
Masa Molar	110.11 g/mol
Solubilidad en agua (g·L ⁻¹)	1400
Presión de vapor a 20°C	0.065 Pa
Coeficiente de partición Octanol/agua (log Pow)	0.79-0.93
pKa	9.15
Uso	Fabricación de neumáticos y

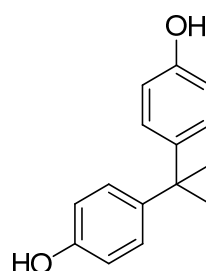
Efecto interruptor

artículos de caucho así como en la producción de resinas y adhesivos para resinas. También se utiliza en la fabricación de neumáticos y artículos de caucho. También se utiliza como principio activo en la fabricación de productos antiacné así como en los tintes para el pelo.

Tiroideo

Tabla 6.6. Características químico-físicas, principales usos y efecto interruptor hormonal de bisfenol A.

Compuesto



Bisfenol A

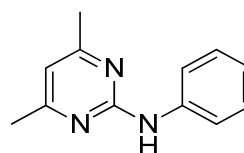
Nombre sistemático	2,2-Bis-(4-hidroxifenil) Propano
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Número de CAS	80-05-7
Masa Molar	228.29 g/mol
Solubilidad en agua (g·L ⁻¹)	120–300 (21.5 °C)
Presión de vapor a 20°C	7.24 10 ⁻⁷ Pa
Coeficiente de partición Octanol/agua (log Pow)	3.32

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

<i>pKa</i>	9.2-10.3
<i>Uso</i>	El Bisfenol-A es usado principalmente para hacer plásticos. Es un monómero clave en la producción de resina epoxi y en la forma más común de policarbonato de plástico. También se usa en la síntesis de polisulfonas, cetonas de poliéter, como antioxidante en algunos plastificantes y como un inhibidor de la polimerización en el PVC. Además, BPA es un revelador de color para papel térmico-15 y en papel NCR. Productos basados en BPA se usan en moldes de fundición y como recubrimiento para tuberías de agua.
<i>Efecto interruptor</i>	Estrogénico

Tabla 6.7. Características químico-físicas, principales usos y efecto interruptor hormonal de pirimetanil.

Compuesto



Pirimetanil

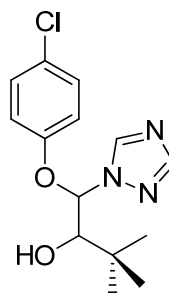
<i>Nombre (IUPAC) sistemático</i>	N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilina
<i>Fórmula molecular</i>	C ₁₂ H ₁₃ N ₃
<i>Número de CAS</i>	53112-28-0
<i>Masa Molar</i>	199.3
<i>Solubilidad en agua (g·L⁻¹)</i>	0.121
<i>Presión de vapor a 20°C</i>	0.0022 Pa

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Coeficiente de partición Octanol/agua ($\log Pow$)	2.84
pKa	3.52
Uso	Fungicida agrícola y posterior a cosecha.
Efecto interruptor	tiroideo

Tabla 6.8. Características químico-físicas, principales usos y efecto interruptor hormonal de triadimenol.

Compuesto



Triadimenol

Nombre sistemático	1RS,2RS;1RS,2SR)-1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂
Número de CAS	55219-65-3
Masa Molar	295.76
Solubilidad en agua (g·L ⁻¹) (20°C pH 7)	0.049 (isómero A) 0.094 (isómero B)
Presión de vapor a 20°C	4-6 10 ⁻⁷ Pa
Coeficiente de partición Octanol/agua ($\log Pow$) (25°C)	3.08 isomero A 3.28 isomero B
pKa	pKa (en medios fuertemente ácidos)= 13,8

	pKa (en medios fuertemente básicos)=1,97
Uso	Fungicida agrícola
Efecto interruptor	Estrogénico

La ecotoxicidad del resorcinol no se restringe únicamente a su actividad disruptora sobre el tiroides en humanos *Brucker-Davis (1998)*; *Mastorakos et al. (2007)*, sino que también es tóxico para organismos acuáticos, *Tamura et al. (2013)*. En el caso del bisfenol A, su toxicidad en humanos incluye: Efectos sobre el sistema reproductivo así como en el desarrollo, desarreglos metabólicos, entre otros efectos *Rochester (2013)*; *Schug et al. (2012)*. Recientemente se ha descubierto un efecto tóxico sobre los organismos *Daphnia magna* y *Physella aguda* dependiente de la temperatura del medio cuando se utiliza pirimetanil en disoluciones con valores de concentración que oscilan entre 0.06-1 mg·L⁻¹ *Seeland et al. (2012)*; *Seeland et al. (2013)*. Así mismo, se ha demostrado, que concentraciones de 5,51 mg·L⁻¹ de triadimenol alteran la biosíntesis del ergosterol en el alga marina *Dunaliella tertiolecta* (chlorophyceae) *Baird y DeLorenzo (2010)*.

Diversos estudios han demostrado la presencia de estos dos fungicidas tanto en efluentes de EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales) como en ríos próximos a zonas viticultoras *Herrero-Hernández et al. (2013)*; *Stamatis et al. (2010)* con concentraciones de entre 0,1-8 µg·L⁻¹ de triadimenol y 0,02-0,2 µg·L⁻¹ en el caso del pirimetanil. Así mismo, el bisfenol A es uno de los compuestos químicos con mayor presencia en aguas, tanto superficiales como subterráneas, con unas concentraciones alrededor de 1 µg·L⁻¹, *Herrero-Hernández et al. (2013)*. En un reciente estudio en el que se investigó la presencia de resorcinol en tres ríos de Japón durante un año de muestreo, se encontró la presencia de este compuesto en todas las muestras analizadas con concentraciones que oscilan entre 0,01-1,15 µg·L⁻¹, *Kimura et al. (2014)*.

6.2 Objetivos

Teniendo en cuenta la eficiencia de los tratamientos fotocatalisis en la eliminación de diversos compuestos indicada en anteriores secciones, en este capítulo

se ha utilizando TiO_2 como fotocatalizador. Para llevar a cabo estos estudios se han utilizado los catalizadores Evonik® P25, y el descrito previamente en el capítulo anterior, obtenido por precipitación a partir del precursor *n*-tetrabutóxido de titanio, y que ha mostrado –tener una mayor fotoeficiencia con aquellas moléculas con una adsorción superficial más limitada.

El número de publicaciones que abordan el tratamiento fotocatalítico de estos fenoles y pesticidas, con actividad endocrina, ha ido aumentando a lo largo de los últimos años. Sin embargo, las referencias que se han encontrado en la bibliografía que estudian el tratamiento de los fungicidas pirimetanil y triadimenol han sido escasas, sobretodo en el caso de este último. En la Figura 6.1, se muestra la evolución en el número de artículos publicados sobre el tratamiento fotocatalítico de estos compuestos solos o en mezclas complejas.

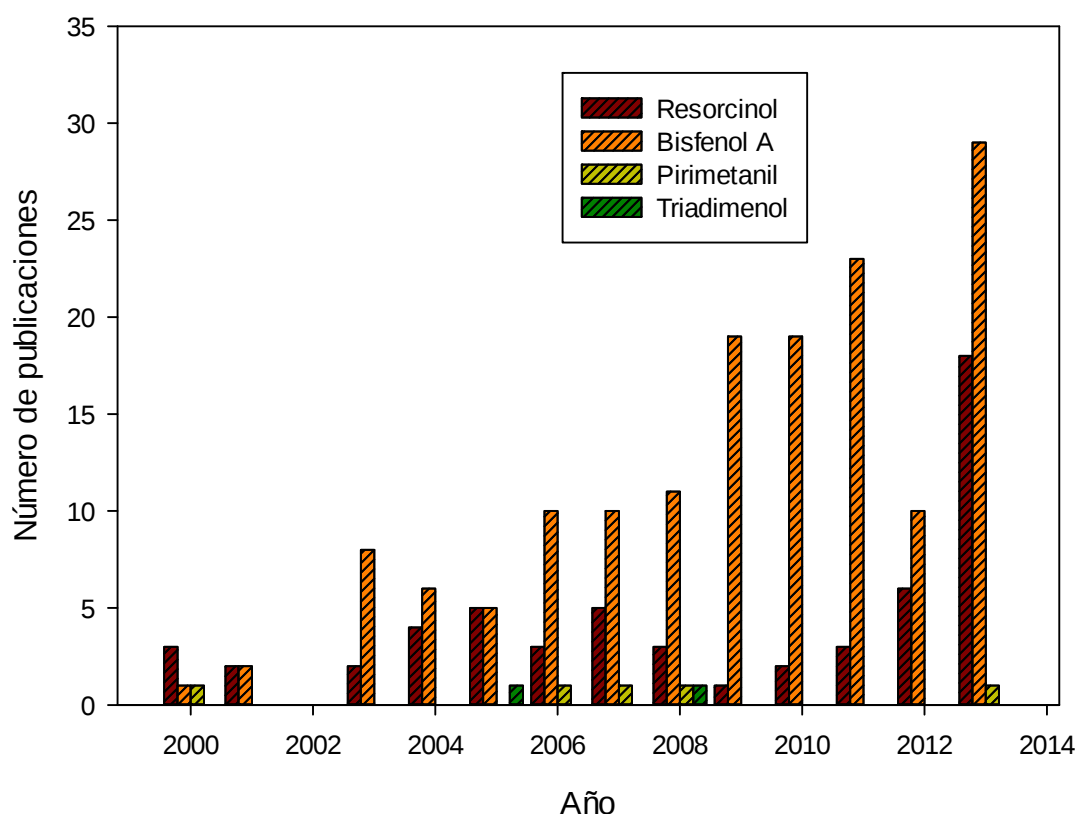


Figura 6.1. Número de publicaciones encontradas en el metabuscador Scopus utilizando los términos coincidentes resorcinol, bisfenol A, pirimetanil o triadimenol y TiO_2 .

Por ello, aunque algunos de los resultados que se muestran en esta tesis doctoral ya han sido evaluados parcialmente por otros autores, muchos otros no han sido referenciados con anterioridad.

Para llevar a cabo el objetivo indicado anteriormente se han realizado:

- Estudios de adsorción de los contaminantes sobre la superficie de las muestras de fotocatalizador, no sólo en términos de la cuantía de su interacción con la superficie, sino también en la forma en la que éstos se adsorben, es decir, un estudio de los grupos funcionales de los compuestos que intervienen en dicha interacción.
- Determinación de la influencia de las variables operacionales (concentración de contaminante, carga de catalizador, pH, presencia de oxidantes, efecto de otros constituyentes del agua) tanto en la eliminación como en la mineralización de estos cuatro compuestos. Se ha determinado también la influencia de la presencia de otros compuestos sumideros de radicales o de huecos, con el objetivo de evaluar el efecto que su presencia pudiera ejercer sobre la velocidad de eliminación y de mineralización de estos cuatro compuestos y sobre todo para intentar dilucidar la vía de degradación principal de los mismos. Posteriormente, se estudiará la evolución del proceso fotocatalítico en lo que se refiere a la evolución de la toxicidad de las muestras ensayadas, mediante el empleo del ensayo realizado sobre la bacteria marina *Vibrio Fischeri*. Por otro lado, se han propuesto mecanismos de degradación analizando e identificando los intermedios presentes durante el tratamiento fotocatalítico. Todos los estudios de actividad se han realizado con el comercial P25 y con preparado mediante el método de sol-precipitación S-TiO₂.

6.3 Estudios de adsorción.

En este apartado, se ha evaluado tanto el grado de adsorción de los compuestos estudiados sobre la superficie del catalizador, como qué grupos funcionales

interaccionan con la superficie del catalizador. Así mismo, se ha estudiado la influencia que el pH del medio ejerció sobre la adsorción de los cuatro disruptores estudiados.

6.3.1 Isotermas de adsorción.

Los modelos de adsorción que se cumplen para los sustratos estudiados y los valores son los representados en la Tabla 6.9. Las isotermas de adsorción se han obtenido ajustando el pH a 5 y se muestran en la Figura 6.2.

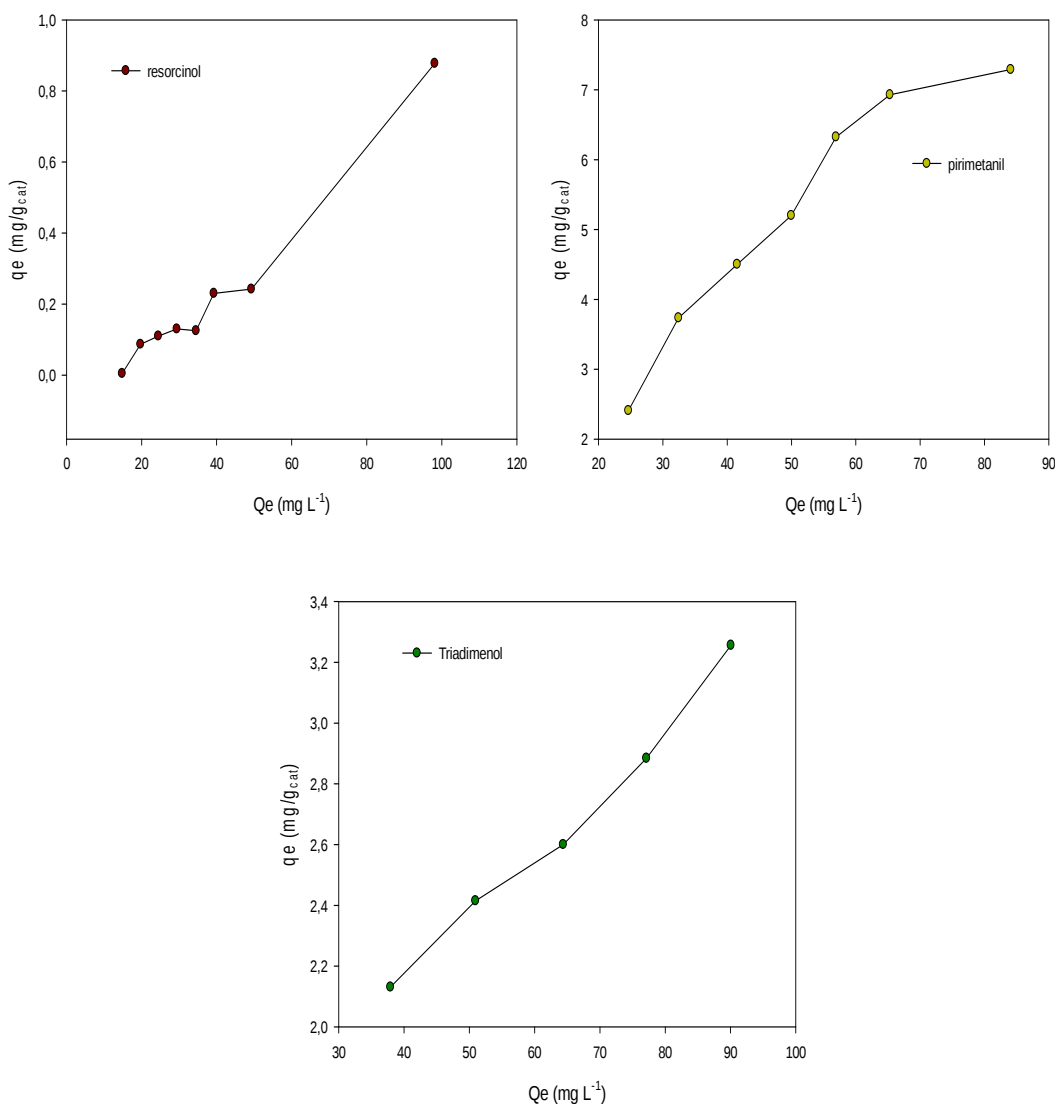


Figura 6.2. Isotermas de adsorción de pirimetanil, triadimenol y resorcinol en 1 g L^{-1} de P25.

Tabla 6.1. Determinación del tipo y de los parametros de adsorción para los cuatro compuestos.

Sustrato	Tipo Adsorción	Constante de adsorción	Exponente, n	r / p-valor		Intervalo de concentración, mg L ⁻¹
Pirimetanil	Freundlich	0.033 ± 0.001	1.8 ± 0.3	0.92	-	20 – 100
Triadimenol	Lineal	0.0136 ± 0.001	1	-	< 0.0001	20 – 100
Resorcinol	Lineal	0.00086 ± 0.00009	1	-	< 0.0001	20 – 100
BPA	No se adsorbe	-	-	-	-	20 – 100

A la vista de los resultados obtenidos y presentados en la tabla anterior se concluye que el orden de adsorción sigue el esquema Pirimetanil (0.033) > Triadimenol (0.014) > Resorcinol (0.0009). El BPA no se adsorbe en las condiciones de experimentación. Se debe destacar que aunque el pirimetanil se adsorbe más que el resto, también su adsorción no es muy elevada. El exponente n de Freundlich es mayor que la unidad pero no mucho mayor que 1.

Las moléculas ensayadas son todas polares, es decir, presentan un momento dipolar distinto de cero. Aunque únicamente el triadimenol presenta un momento dipolar de 4.7 Db que es mucho mayor que el resto, e incluso mucho mayor que el momento dipolar del agua, 1.85 Db. Esto podría explicar la mayor adsorción del triadimenol sobre la superficie del fotocatalizador, desplazando el agua adsorbida. En el caso del pirimetanil es la geometría plana de la molécula y la extensa distribución de la densidad electrónica que ésta presenta, en sendos anillos aromáticos: Uno bencénico y otro pirimidínico, la que condiciona la mayor probabilidad de adsorción a través de interacciones tipo $d_{\text{Ti}}-\pi_{\text{anillo}}$. Es de destacar que a este valor de pH de estudio de adsorción, que coincide con el de trabajo, todas las moléculas exhiben un completo predominio de la forma molecular, excepción hecha del pirimetanil que a pH 5, presenta aproximadamente un 20 % correspondiente a la especie protonada en el N (1) del anillo pirimidínico.

6.3.2 Influencia del pH en la adsorción.

En la Figura 6.2, se muestra la influencia del pH en la adsorción sobre el catalizador P25. En todos los casos la adsorción es muy pequeña. En el caso del bisfenol A no se observa adsorción a ninguno de los valores de pH estudiados.

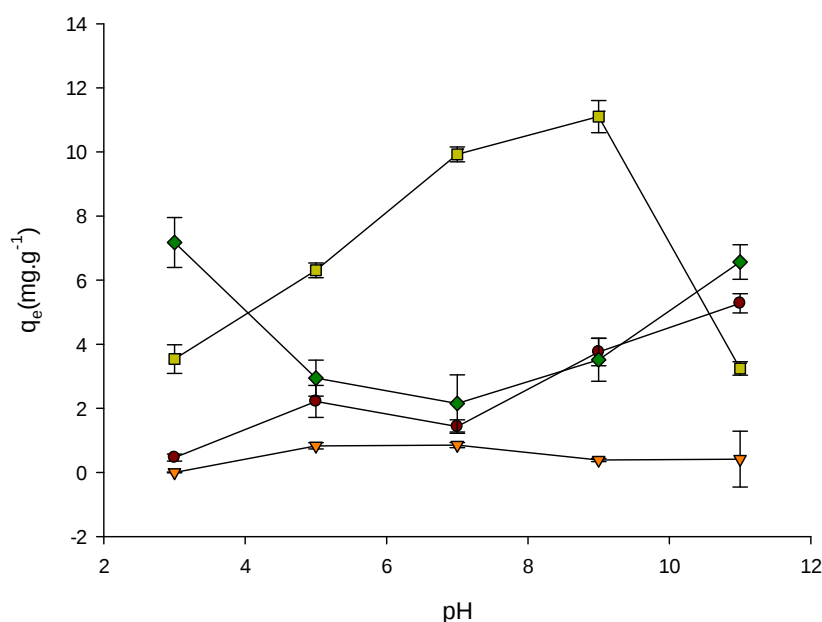


Figura 6.3. Cantidad de ● resorcinol ▼ bisfenol A ■ pirimetanil y ◆ triadimenol adsorbidos en mg por unidad de masa de catalizador, sobre la superficie de TiO₂ P25 en función del pH. C₀= 30 mg·L⁻¹.

En el caso del pirimetanil parece que la tendencia es un aumento de la adsorción a medida que se incrementa el valor de pH. Teniendo en cuenta su valor de pK_a de 3.72 en medio ácido se encuentra más presente la forma protonada, de ahí que la adsorción sea baja, a medida que aumenta el valor del pH predomina la forma molecular, a partir de 5 y hasta que se alcanza el pH del punto isoeléctrico donde la molécula exhibe una forma de carga neta nula, pero con sus tipos de carga definidos, este valor está en 8.82. Por encima de este valor, se produce una repulsión entre las moléculas de pirimetanil cargadas negativamente y las partículas de fotocatalizador con predominio de carga negativa en superficie. En esta discusión, se debe tener en cuenta y recordar que el TiO₂ P25 presenta un punto de carga cero a un valor de pH de 6.3 *Holmberg et al. (2013)* por

lo que si el valor de pH está muy por debajo de este valor o muy por encima, se puede producir una disminución de la adsorción que se explica por las repulsiones electrostáticas entre el sustrato y el fotocatalizador. Ahora bien, se debe destacar que en el punto isoelectrico de la molécula y, dado el valor del pH en ese punto, 8.82, existe un predominio de la carga negativa sobre la superficie del fotocatalizador, no obstante, todavía la adsorción sería posible porque se efectuaría en el punto donde se va a concentrar con mayor probabilidad la carga positiva, a modo de una especie tipo zwitterion. A valores de pH superiores al del punto isoelectrico del pirimetanil, la adsorción decae drásticamente por efectos de la repulsión.

En el caso del triadimenol al ser una molécula que contiene un anillo triazólico y un grupo alcoholico los cambios en el valor de pH pueden condicionar la adsorción. Se sabe que a valores de pH por debajo de 5 el estado de carga de la molécula, es decir, la forma más predominante es aquella que exhibe la protonación en el átomo de nitrógeno que ocupa la posición (4) del triazol, y tanto el oxígeno etérico como el alcoholico, así como el anillo aromático tienen sus densidades de carga negativas disponibles para interactuar con una superficie del fotocatalizador con predominio de carga positiva. Y a la vista de los resultados, es la adsorción más predominante, la que da un mayor número de moléculas adsorbidas. Entre el pH 5 y el 9, la adsorción disminuye y prácticamente no hay cambios en la adsorción, predomina la forma molecular y las interacciones pueden efectuarse a través de los electrones deslocalizados de los anillos bencénico y triazólico. Cuando el valor del pH aumenta por encima de 9, la molécula de triadimenol pierde el hidrógeno alcoholico y el oxígeno tiene una carga negativa localizada, no obstante los nitrógenos tienen sus pares de electrones disponibles para enlazarse con átomos de Ti, y por supuesto los electrones de la nube π de los anillos que pueden enlazarse también con estos átomos. Esta forma de adsorción parece, a la vista de los resultados, que proporciona un mayor número de moléculas adsorbidas.

Los resultados obtenidos para el resorcinol muestran un aumento de la adsorción a medida que aumenta el pH en el caso del resorcinol, probablemente debido a un cambio en la forma de interacción. Se cambia de la interacción por puente de hidrógeno a través de los grupos hidroxilos de la molécula con los átomos de oxígeno protonados del fotocatalizador, a un modelo tipo interacción $d_{Ti-\pi_{anillo}}$, que parece más intensa. En el

caso del bisfenol A, la adsorción es demasiado baja a cualquiera de los valores de pH estudiados.

6.3.3 Estudios FTIR de interacción con la superficie de TiO₂.

Debido a las diferencias observadas en los estudios de adsorción debido a las interacciones electrostáticas y con objeto de profundizar en las características de la interacción de las moléculas estudiadas se han realizado estudios FTIR utilizando como catalizador el P25. En todas las figuras que se muestran en esta sección se compara el espectro de referencia de la molécula en estudio con el correspondiente de la interacción con el P25. Por otra parte, debido a la intensa y amplia banda que se produce en la zona ν O-H del espectro FTIR del TiO₂ por la presencia de agua adsorbida y grupos hidroxilos superficiales, *Davydov (1990)*, resulta imposible estudiar esta zona del espectro para observar los cambios que se producen tras la interacción superficial de moléculas orgánicas en fase acuosa.

6.3.3.1 *Resorcinol.*

En la Figura 6.3 se muestra el espectro de referencia del resorcinol y el correspondiente a su interacción con el P25. Como se puede observar la intensidad relativa de las bandas atribuidas al anillo aromático entre 1600 y 1500 cm⁻¹ y las correspondientes a las vibraciones de flexión del enlace O-H que aparecen a 1459 y 1380 cm⁻¹ disminuyen tras la interacción con la superficie del TiO₂ (Figura 6.4.). Se observa además un ligero desplazamiento de la banda δ O-H hacia números de onda más altos desde 1380 cm⁻¹ hasta 1392 cm⁻¹. Se ha indicado que los enlaces por puentes de hidrogeno alteran la fuerza del enlace del grupo dador de protones (X-H: grupos carboxilo, hidroxilo, amino o amido) por lo que las frecuencias de las bandas de vibración de flexión y de tensión se modifican *Silverstein et al. (2005)*. Las bandas de tensión ν X-H se desplazan hacia frecuencias más altas (~ 300 cm⁻¹) produciéndose normalmente un aumento en la intensidad y en la anchura de esta banda. Este desplazamiento es, sin embargo, mucho menos intenso que el que se produce en las bandas de vibraciones de tensión lo que justifica que, en este caso, $\Delta\nu$ sea sólo de 12

cm^{-1} . Hay que destacar también la aparición de una nueva banda en la región $\nu\text{C}-\text{O}$ característica de compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo en posición orto aparece a 1224 cm^{-1} Colthup *et al.* (1973). Se observa esa misma banda en el espectro del 1,2,3-trihidroxibenceno que se muestra en la Figura 6.5. También existe un ligero desplazamiento de la vibración de tensión del enlace $\nu\text{C}-\text{O}$ desde 1169 cm^{-1} hasta 1177 cm^{-1} .

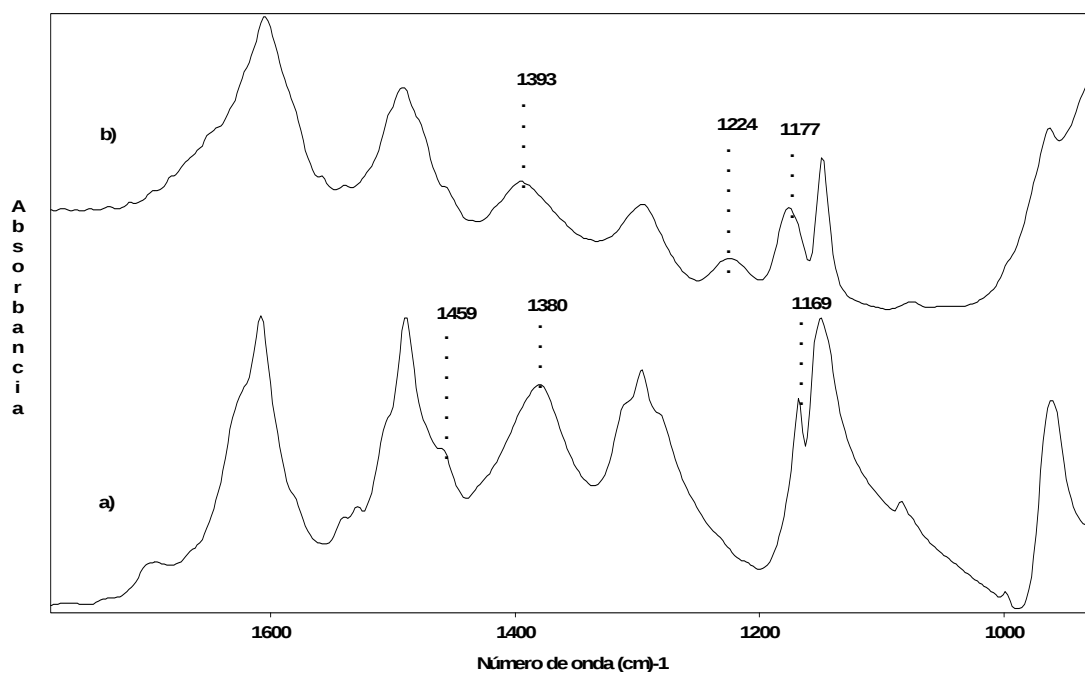


Figura 6.4. Espectro FTIR del a) Resorcinol puro b) Resorcinol adsorbido sobre TiO₂

P25.

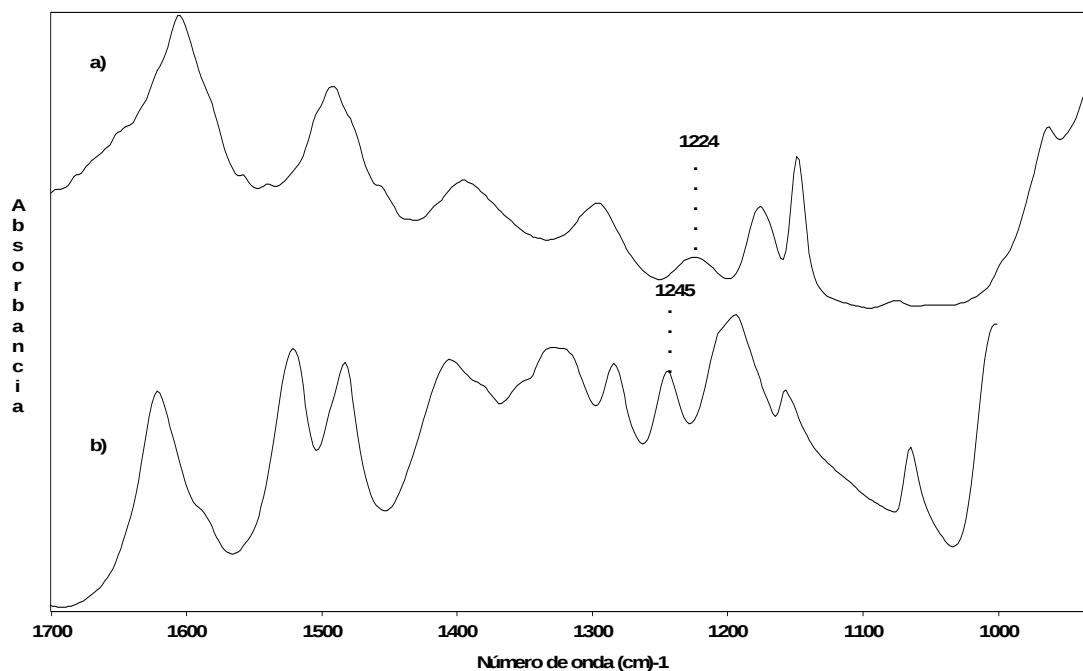
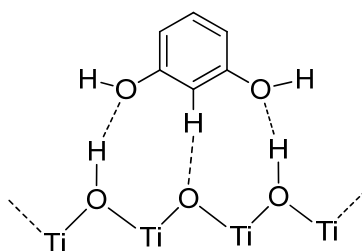


Figura 6.5. Espectro FTIR del a) Resorcinol adsorbido sobre TiO_2 P25. b) 1,2,3-trihidroxibenceno puro.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto la interacción más probable entre el resorcinol y la superficie del TiO_2 P25 podría producirse de la forma ilustrada en el Esquema 6.1:



Esquema 6.1. Interacción resorcinol- TiO_2 .

Este modelo de interacción está de acuerdo con una molécula polar, pero con un momento dipolar ligeramente inferior al de la molécula de agua, 1.78 vs. 1.85 Db. En otras palabras, el resorcinol no va a desplazar a la molécula de agua que proporciona el ambiente protonado a los oxígenos puente del fotocatalizador. Se debe destacar,

además, que esta experiencia se ha realizado usando una disolución concentrada de resorcinol sobre el fotocatalizador, sin modificar el pH de la disolución, por lo que predominaría la forma molecular para el sustrato.

6.3.3.2 Pirimetanil.

En el espectro que resulta de la interacción de pirimetanil con el TiO_2 , Figura 6.6, se observa la desaparición de la banda (1616 cm^{-1}) y una importante disminución de la banda (1497 cm^{-1}) atribuidas ambas a vibraciones de tensión ($\text{C}=\text{C}$) y ($\text{C}=\text{N}$) en anillos pirimidínicos, *Mistry (2009)*. La disminución de ambas señales puede ser debida a una adsorción paralela a la superficie. Por otro lado también se observa una disminución de bandas atribuidas a vibraciones simétricas y asimétricas de νCH_3 (1476 , 1464 , 1364 y 1341 cm^{-1}) y de la banda a 1300 cm^{-1} atribuida la vibración de flexión del enlace ($\text{C}-\text{N}$) de aminas secundarias aromáticas.

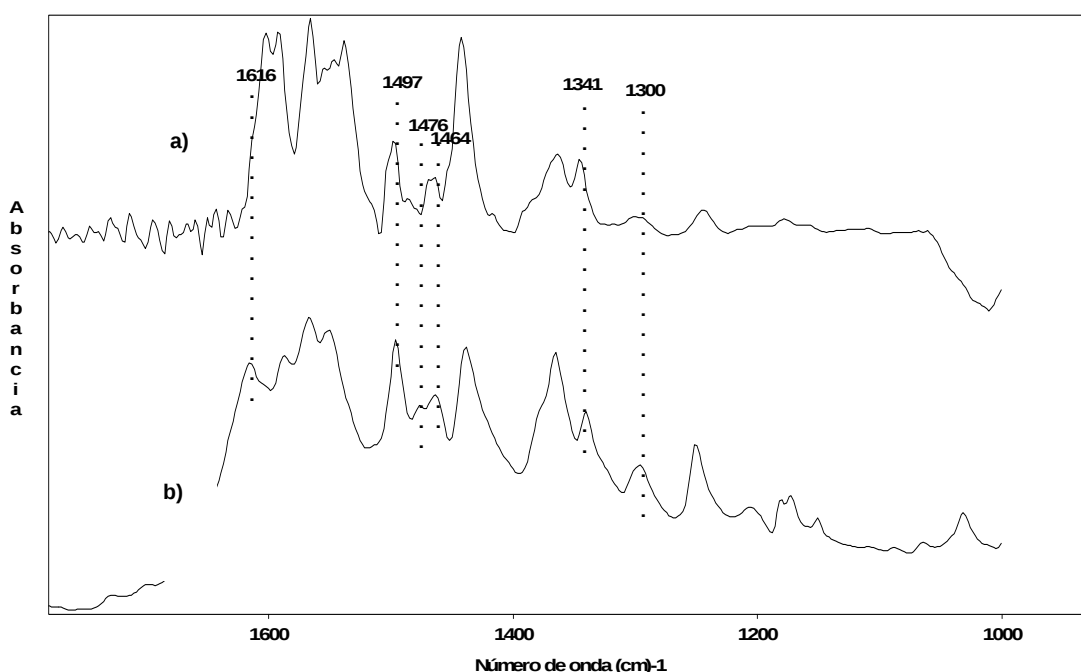
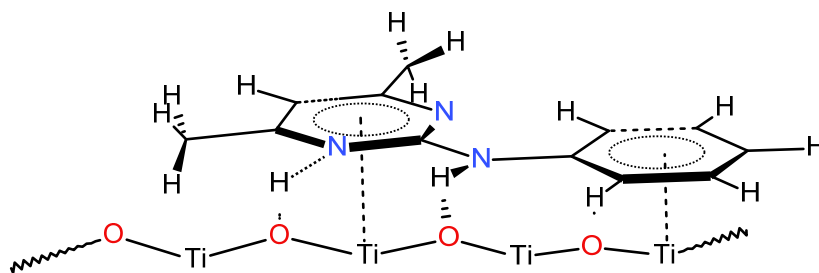


Figura 6.6. Espectro FTIR del a) Pirimetanil adsorbido sobre TiO_2 P25 y b) Pirimetanil puro.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto la interacción entre el pirimetanil y la superficie del P25 podría producirse de la forma ilustrada en el Esquema 6.2:



Esquema 6.2. Interacción pirimetanil-TiO₂.

Esta interacción está de acuerdo con el hecho de que se trata de una molécula plana con la densidad de carga muy distribuida por los anillos aromáticos en forma de nube π , y con átomos de nitrógeno para poder efectuar interacciones, ahora bien, éstas están preferentemente centradas a través de puentes de hidrógeno, ya que el par solitario de todos ellos está comprometido a deslocalizarse en un sistema conjugado a través de toda la molécula. Todo este sistema conjugado hace que la distribución de la carga se realice por la molécula favoreciendo una mayor posibilidad de interacción. Además, la presencia de estas formas resonantes, que originan el sistema conjugado y la estabilidad molecular, hace que tanto la estimación del momento dipolar como los cálculos teóricos de los estados formales de carga basados en la electronegatividad de Müliken sean muy aproximados. O lo que es lo mismo, el valor del momento dipolar pudiera ser mayor que el estimado por polaridad de enlace y geometría molecular.

6.3.3.3 *Triadimenol*

En el caso del triadimenol, los resultados de interacción sobre la superficie del catalizador presentados en la Figura 6.7 muestran que se produce la desaparición de las bandas correspondientes a las deformaciones de tensión del enlace (C=C) del anillo aromático (1594, 1583 cm^{-1} y 1513 cm^{-1}) y tal y como se observa en la figura del espectro FTIR del 1,2,4-triazol Billes *et al.* (2000) no existe una disminución de las principales bandas de tensión o de flexión de los carbonos o los nitrógenos del anillo triazólico. Por otro lado, si se observan diferencias en la intensidad de la zona de vibraciones de flexión de los grupos CH₃ a 1430 cm^{-1} del grupo isopropílico así como

desplazamientos en la zona de las vibraciones de flexión del enlace O-H (1325 cm^{-1} y 1311 cm^{-1}) apareciendo también en esta zona una nueva banda a 1357 cm^{-1} .

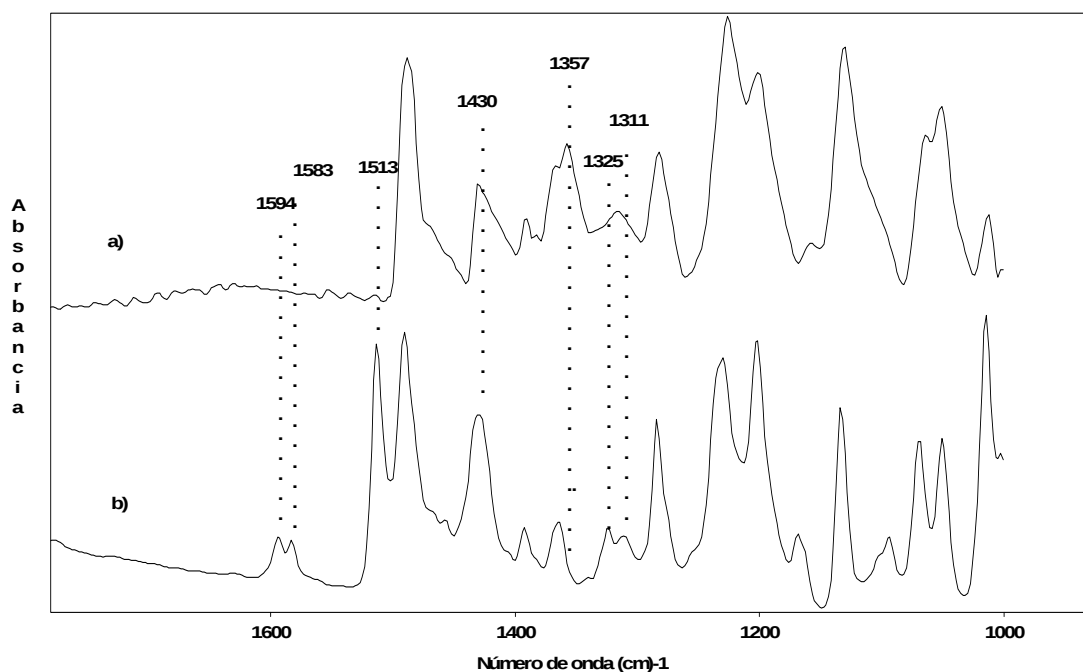
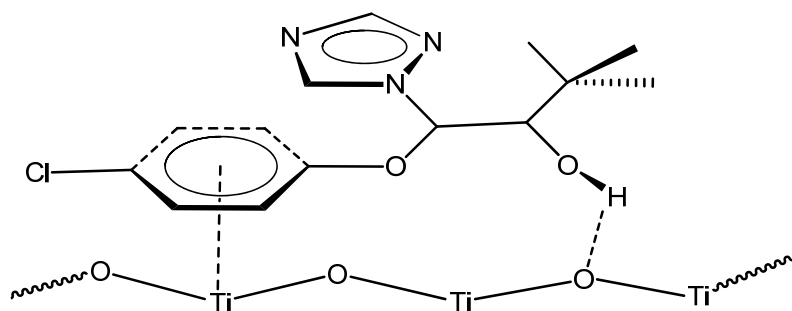


Figura 6.7. Espectro FTIR del a) Triadimenol adsorbido sobre TiO_2 P25 b) Triadimenol puro.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto la interacción entre el triadimenol y la superficie del P25 podría producirse de la forma ilustrada en el Esquema 6.3:



Esquema 6.3. Interacción triadimenol- TiO_2 .

El triadimenol es una molécula que tiene una geometría tal que el anillo aromático, el oxígeno etérico y el alcoholico están en un mismo plano, lo que proporciona tres puntos de anclaje. No existe un sistema conjugado extendido a toda la molécula como pasaba con el pirimetanil, y la estimación de su momento dipolar es más aproximada al valor real, por lo que se puede decir que es capaz de desplazar a las moléculas de agua adsorbidas sobre el fotocatalizador. A la vista de los resultados de los interferogramas FTIR parece prevalecer la interacción en dos puntos de anclaje: Interacción de la nube de electrones π del anillo y el puente de hidrógeno con el grupo alcoholico.

6.3.3.4 *Bisfenol A*

Debido a la baja adsorción de esta molécula con la superficie del P25 no ha sido posible realizar estudios FTIR de su interacción. Esta falta de interacción se justifica por la presencia de un grupo alquilo que da lugar a un carácter hidrofóbico importante en la molécula.

6.3.3.5 *Estudio del background del catalizador*

En la Figura 6.8 se muestran los espectros obtenidos en la región entre 4000 y 1550 cm^{-1} después de la interacción del pirimetanil, triadimenol y resorcinol con el P25. También se muestra el espectro de referencia del P25.

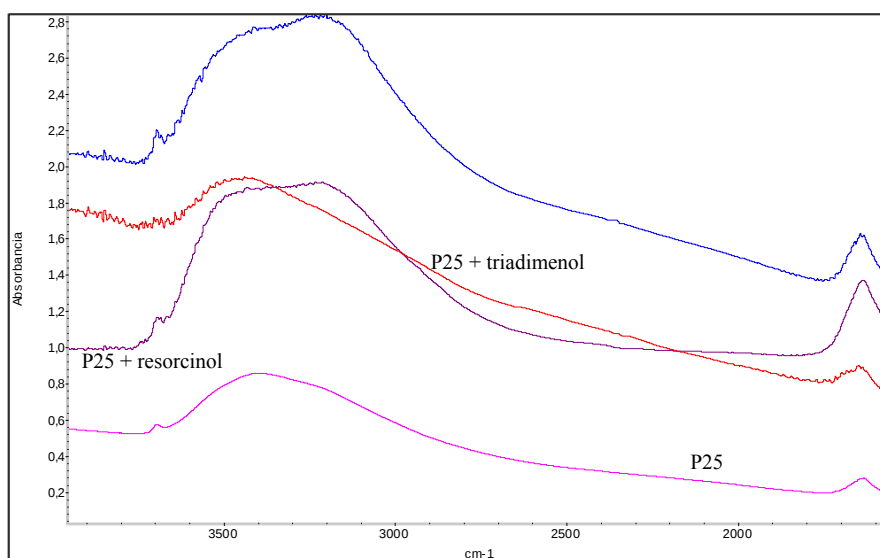
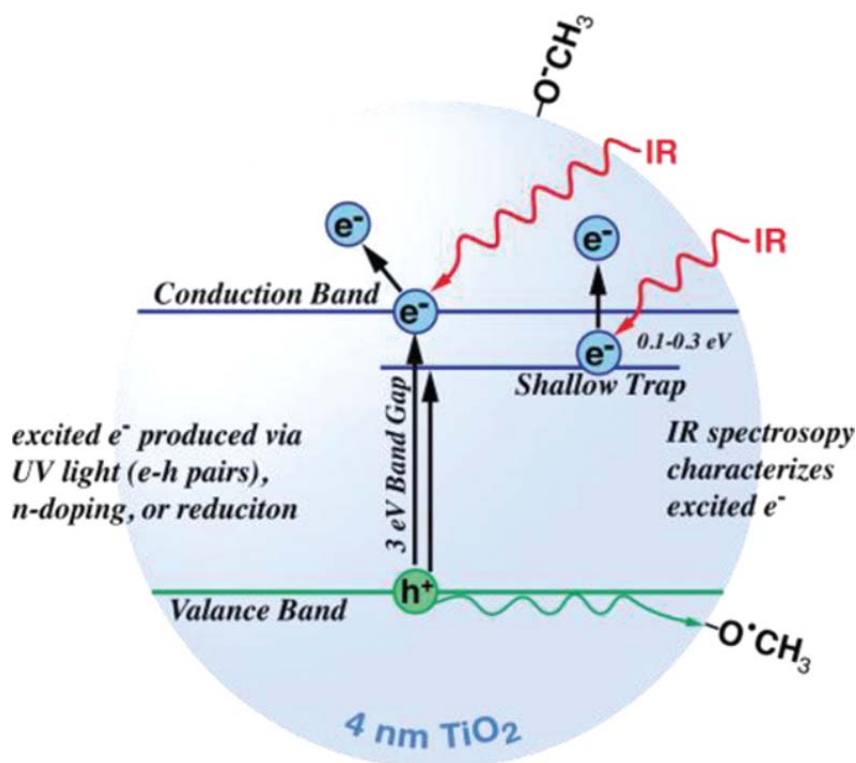


Figura 6.8. Espectros FTIR del P25 obtenidos después de la interacción del pirimetanil, triadimenol y resorcinol.

Se puede observar un aumento de la línea base al interaccionar las moléculas con la superficie del catalizador. El aumento de la línea base es mayor con el pirimetanil que con el triadimenol. Por su parte, con el resorcinol es con el que menor aumento de la línea base tiene lugar. Esta secuencia del aumento de la línea base es similar a la observada en los estudios de adsorción. Se ha indicado que la interacción con la anatasa en el TiO_2 de compuestos con electrones extra puede dar lugar a materiales n-tipo con propiedades significativamente diferentes al de partida *Biedrzycki et al (2014)*. Así los electrones extras aportados por las moléculas en estudio pueden ser estabilizados en los iones titanio de la red cristalina dando lugar a iones Ti^{3+} homogéneamente dispersos en la red del cristal (Esquema 6.4) *Panayotov et al. (2012)*. De hecho el dióxido de titanio es un óxido reducible cuya composición depende de la presión de oxígeno en la atmósfera entre otros factores. El electrón extra suministrado estaría localizado en los orbitales 3d del titanio y se encontraría unas pocas décimas de un electrón-voltio por debajo de la parte inferior de la banda de conducción. Estas trampas de electrones superficiales o poco profundas (defectos superficiales tipo Ti^{3+}) proporcionan electrones a la banda de conducción mediante procesos térmicos como los generados por la radiación infrarroja utilizada para obtener los espectros. Los electrones promovidos a la banda de conducción tienen un comportamiento similar al descrito para electrones deslocalizados en una caja de tres dimensiones con paredes infinitas. La alta densidad de estados generados da lugar a la presencia continua de electrones excitados

provocando un incremento de la línea base del espectro infrarrojo *Thompson y Yates (2006)*.



Esquema 6.4. Estabilización de los e^- en los iones titanio de la red cristalina dando lugar a iones Ti^{3+} homogéneamente dispersos en la red del cristal.

6.4 Estudios de degradación y mineralización.

A continuación, se muestran los resultados de la influencia de diferentes parámetros operacionales en la degradación y mineralización de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol.

6.4.1 Influencia de la concentración inicial.

La Tabla 6.10 y la Figura 6.9 muestran los valores de la constante cinética aparente de degradación de los contaminantes en el rango de concentración estudiado (0,09-0,36 mM). Los valores de esta constante se obtuvieron de la pendiente de la

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

linealización mediante una cinética de primer orden de los perfiles de degradación obtenidos a tiempos de degradación de entre 0 y 30 minutos.

Tabla 6.9. Valores de constante aparente de primer orden (k^0) y coeficientes de correlación (r^2) de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol.

Concentración (10^{-4} mol L $^{-1}$)	Resorcinol k^0 (10^{-4} s $^{-1}$)	r^2	Bisfenol A k^0 (10^{-4} s $^{-1}$)	r^2	Pirimetanil k^0 (10^{-4} s $^{-1}$)	r^2	Triadimenol k^0 (10^{-4} s $^{-1}$)	r^2
0,9	14,8	0,957	9,4	0,999	20	0,987	19,4	0,965
1,8	9,13	0,999	4,7	0,997	14,8	0,999	11,1	0,985
2,7	6,7	0,993	2,4	0,975	10	0,985	8,6	0,996
3,6	4,3	0,993	2,6	0,943	9,3	0,965	5,73	0,994

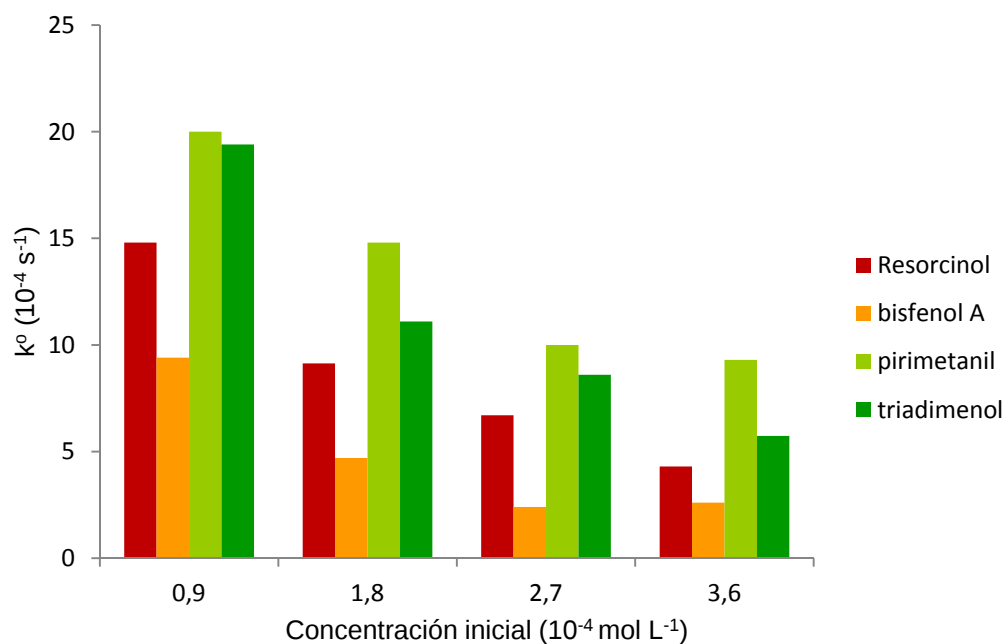


Figura 6.9. Constante aparente de degradación de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimanol a distintas concentraciones iniciales

Los valores de las constantes de degradación a las concentraciones estudiadas siguieron la secuencia:

$k^0_{\text{pirimetanil}} > k^0_{\text{triadimenol}} > k^0_{\text{resorcinol}} > k^0_{\text{bisfenol A}}$, por tanto la velocidad de degradación se correlaciona con el grado de adsorción sobre la superficie del catalizador.

En la 10 se ha representado la velocidad inicial obtenida a diferentes concentraciones molares iniciales [0,09-0,36 mM] para cada uno de los cuatro compuestos.

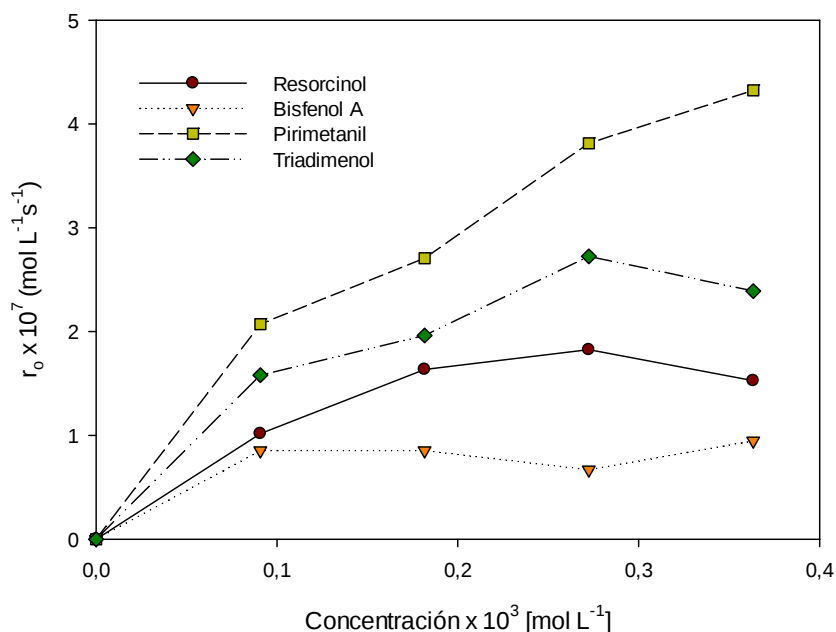


Figura 6.10. Velocidades iniciales de degradación de ● resorcinol ▼ bisfenol A ■ pirimetanil y ◆ triadimenol en función la concentración inicial.

En el caso de resorcinol y triadimenol la velocidad inicial de eliminación aumenta a medida que lo hace la concentración inicial hasta 0,27 mM. Para la concentración de 0,36 mM la velocidad inicial es menor que para la concentración de 0,27 mM. La formación de intermedios que compiten por la degradación con el compuesto parental puede hacer que la velocidad inicial disminuya a las concentraciones más altas ya que se limita el acceso de estos compuestos a los centros activos de la superficie del catalizador lo que también depende de la afinidad de los compuestos por los centros de adsorción. Sin embargo, en el caso de pirimetanil la velocidad inicial aumenta a medida que lo hace la concentración en todo el rango de concentraciones estudiadas, lo que podría indicar que los intermedios de degradación tienen menos afinidad que el compuesto parental. En el caso del bisfenol A, la velocidad

inicial prácticamente se mantiene constante a medida que aumenta la concentración. En un trabajo anterior, los autores observaban que utilizando concentraciones de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 , la concentración de resorcinol a partir de la cual disminuía la velocidad inicial de eliminación era 0.45 mM Araña *et al.* (2007). En el caso del bisfenol A, otros autores también observaron que a concentraciones a partir de 0.09 mM , la velocidad inicial no aumentaba a medida que lo hacía la concentración inicial Tsai *et al.* (2009), por lo que la degradación de bisfenol A puede estar limitada a la velocidad de generación de radicales que difundan al medio desde la superficie del catalizador dada la poca adsorción de este compuesto sobre el TiO_2 .

6.4.2 Influencia del pH.

En la Figura 6.11 se muestra el valor de la constante aparente de degradación (k^0) en función del pH al que se lleve a cabo la reacción.

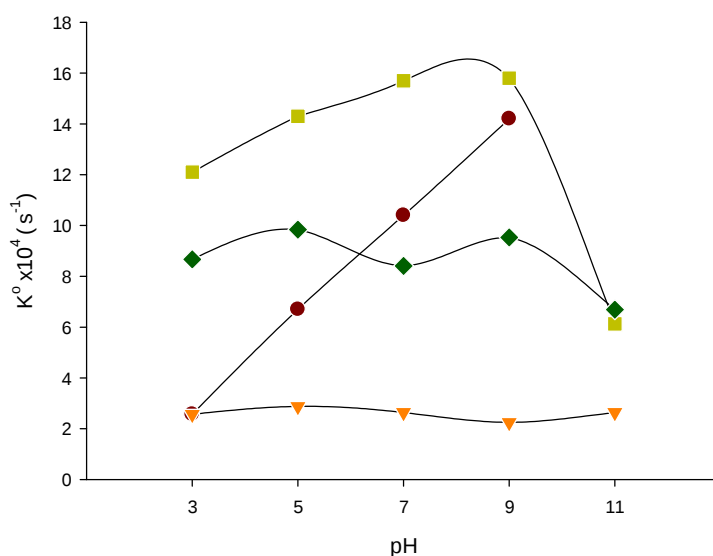


Figura 6.11. Constantes aparentes de degradación de ● resorcinol ▼ bisfenol A ■ pirimetanil y ◆ triadimenol en función del pH y con 30 ppm de sustratos en 1 g L^{-1} de P25.

El punto de carga cero (en inglés PZC) del TiO_2 P25 se sitúa entorno a $\text{pH} \sim 6.25$ Zhu *et al.* (2005). En un medio ácido la carga positiva de la superficie de TiO_2 aumenta a medida que lo hace el pH, por el contrario a partir de un pH por encima de 6.25 la carga negativa de la superficie aumenta a medida que se produce un aumento de

pH. El aumento del pH de la solución provoca un aumento de aniones hidroxilos en la superficie del catalizador, lo que podría dar lugar a un aumento de la producción de radicales hidroxilos formados tras la reacción entre hidroxilos superficiales con los huecos fotogenerados. En un trabajo anterior en el que se comparaba la degradación de diferentes compuestos diácidos en función del pH se observó que compuestos como el ácido maléico o fumárico la velocidad de degradación era mayor a pH 3 que a pH 5, sin embargo a pH 7 y 9 aumentaba de nuevo *Franch et al.* (2002). Este tipo de compuestos pueden degradarse vía huecos cuando están adsorbidos sobre el catalizador o vía radicales a pH donde la adsorción es menor, pero la producción de radicales aumenta. En el caso de los compuestos estudiados en esta tesis doctoral, el único compuesto que se ve notablemente favorecido en medio básico es el resorcinol. Así mismo, en un trabajo anteriormente publicado, en el que se compara el efecto en la degradación del resorcinol y del fenol a diferentes pH, los autores observaron que mientras que la degradación de fenol no aumenta a medida que lo hacía el pH si se incrementaba la velocidad de degradación del resorcinol *Sin et al.* (2013). Otro estudio, en el que se evaluó el efecto en la degradación de anilina a pH 3, 5,5 y 11,5 se observó, a su vez, un aumento de la velocidad de degradación de este compuesto a medida que aumentaba el pH *Canle et al.* (2005). A partir de estos resultados se puede indicar que aparentemente a la única molécula que le afecta el pH en el entorno de 3 a 9 es al resorcinol.

A continuación, se estudió el efecto de fotólisis con luz UVA a distintos pH para evaluar que las diferencias en los resultados de eliminación del resorcinol a diferentes pHs son debido a diferencias en cuanto a la fotólisis del compuesto. Los resultados se muestran en la Figura 6.12.

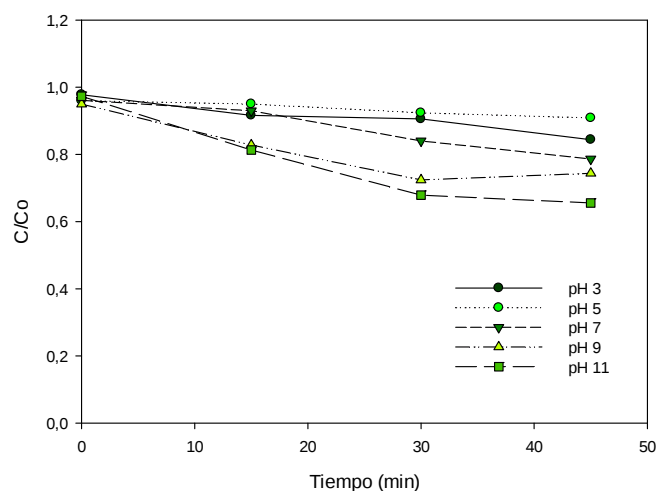


Figura 6.12. Evolución de la concentración de resorcinol en función del pH en presencia de luz UVA.

A pesar que a pH altos la fotólisis de resorcinol es más pronunciada, las diferencias observadas no justifican los valores de degradación fotocatalítica encontrados a medida que el pH de la disolución aumenta.

Posteriormente se estudió el efecto del pH en la mineralización de cada uno de los compuestos estudiados en este capítulo. En la Figura 6.13 se ha representado el porcentaje de carbono eliminado en función del pH al que se ha llevado a cabo la reacción.

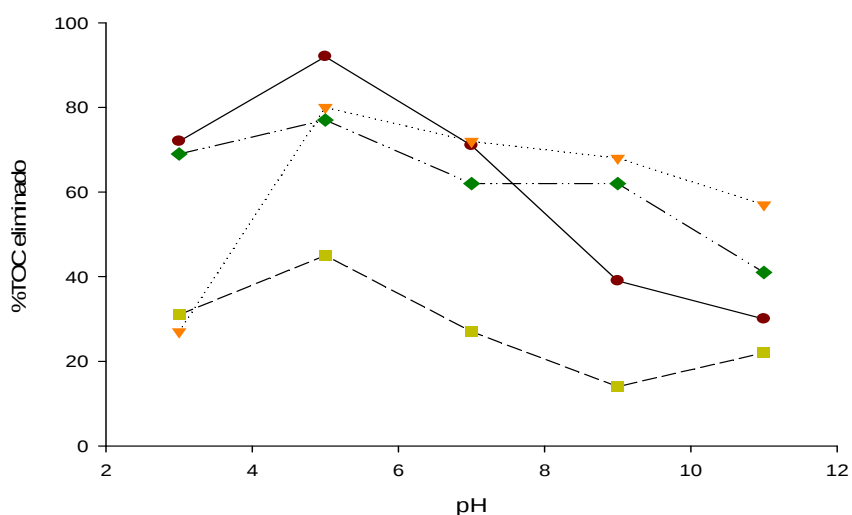


Figura 6.13. Porcentaje de eliminación del carbono orgánico total de ● resorcinol ▼ bisfenol A ■ pirimetanil y ◆ triadimenol en función del pH y con 30 ppm de substratos en 1 g.L⁻¹ de P25 durante 120 minutos de reacción.

En este caso parece que el valor de pH óptimo de mineralización para los cuatro compuestos es 5. Por lo que los posteriores estudios se realizaron a un valor de pH inicial de 5 sin mantener el pH constante ya que el pH no varió de forma importante a lo largo de las experiencias.

6.4.3 Influencia de la adición de diferentes oxidantes.

El bajo rendimiento fotónico de la fotocatálisis heterogénea es debida a la rápida recombinación del par e^-/h^+ fotogenerado que limita la disponibilidad de los huecos para oxidar distintas especies en superficie y oxidar los contaminantes orgánicos. La adición de oxígeno u otros aceptores de electrones más efectivos ha sido utilizada como estrategia para mejorar el rendimiento de esta tecnología. El efecto de la adición de oxidantes inorgánicos, tales como ClO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , H_2O_2 , IO_4^- y $S_2O_8^{2-}$, en la fotocatálisis con TiO_2 ha sido ampliamente recogida en la bibliografía *Martin et al. (1995)*; *Wang y Hong (2000)*; *Wang y Hong (1999)*. *Grätzel et al (1990)* publicaron que la adición de H_2O_2 , IO_4^- y $S_2O_8^{2-}$ aumentaba la velocidad de degradación de compuestos orgánicos.

El peróxido de hidrógeno, el más simple de los peróxidos, es un compuesto inocuo medioambientalmente hablando ya que se descompone en productos no tóxicos, en hidrógeno u oxígeno y bajo apropiadas condiciones en agua o aniones hidroxilo. Se le considera un reactivo adecuado dentro de la llamada “Química Verde”. Se prefiere utilizar antes que otros oxidantes como el persulfato o el peryodato precisamente por su condición de aditivo “verde”. El H_2O_2 es mejor aceptor de electrones que el oxígeno. El potencial de reducción del O_2 es -0.13 V mientras que el del H_2O_2 es 0.72 V, *Cornish et al. (2000)*. Además el H_2O_2 genera radicales oxidantes mediante las ecuaciones:





Sin embargo, también puede reaccionar con los huecos fotogenerados, inhibiendo la mayor fuente de radicales produciéndose el radical hidroperóxido, que es menos reactivo que HO• para oxidar compuestos orgánicos, o produciendo oxígeno mediante su reacción con dos huecos fotogenerados:



También puede consumir radicales formados mediante las siguientes ecuaciones, aunque esto es poco probable debido a que las constantes cinéticas de ambas reacciones son muy bajas, $k = 1,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 273 \text{ K}$) y $3,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$), respectivamente *Dionysiou et al. (2004)* :



Cuando el H₂O₂ es añadido a baja o moderada concentración (i.e., concentración óptima), el H₂O₂ incrementa la capacidad de eliminación de electrones fotogenerados y por tanto se disminuye el proceso de recombinación del par e⁻/h⁺. Además, mediante la reacción (), H₂O₂ da lugar a radicales HO• promoviendo más reacciones de degradación. Sin embargo, a altas concentraciones, (i.e., por encima del óptimo), H₂O₂ compite con varias especies en la adsorción sobre el catalizador, incluyendo al O₂ y a los contaminantes, lo que da lugar a la reducción de la concentración de radicales O₂^{•-} tal y como publicaron *Hirakawa y Nosaka (2002)*.

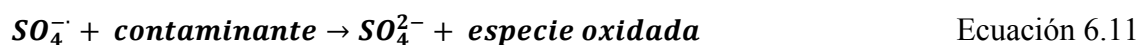
Por otro lado, el peroxodisulfato ha sido ampliamente utilizado en la literatura debido que incrementa la velocidad de degradación fotocatalítica no sólo debido a una disminución de la probabilidad de recombinación del par e^-/h^+ al reaccionar con los electrones según la ecuación y al generar el radical $SO_4^{\bullet-}$, el cual es un fuerte oxidante ($E^\circ = 2.6 \text{ V}$).



Así mismo este radical puede reaccionar de nuevo con los electrones fotogenerados según la Ecuación 6.9 y aumentar la concentración de radicales OH presentes, tras su reacción con el agua (Ecuación 6.10):



Así mismo, el radical $SO_4^{\bullet-}$ puede oxidar a los contaminantes presentes en el agua según la ecuación:



Según investigaciones anteriores, la adición de persulfato puede incrementar o disminuir las velocidades de fotodegradación de algunos compuestos. *Dhanalakshmi et al. (2008)* investigaron el efecto de la adición de distintas concentraciones de persulfato en la degradación fotocatalítica del fenol con TiO_2 , observando un aumento de la velocidad de degradación de éste a medida que aumenta la concentración de 0,5 hasta

$2,5 \times 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$. Por su lado, *Pérez et al. (2006)* investigaron el efecto de añadir $10 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ de persulfato en la velocidad de degradación de tres pesticidas alaclor, atrazina y diuron, y observaron un aumento de la velocidad de degradación para los tres compuestos. En el caso del Diuron, el aumento en la velocidad inicial de degradación resultó ser muy significativo, pasando de una velocidad inicial de degradación de $0,095$ a $0,37 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$. Sin embargo, otros autores observaron un efecto negativo sobre la velocidad de degradación o de mineralización de los compuestos estudiados. *Melián et al. (2013)*, observaron una disminución tanto en la constante de degradación y de mineralización del 2,4-diclorofenol, al añadir $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a la disolución saturada de aire, atribuyendo un efecto negativo de la acumulación de iones sulfato en la degradación de este compuesto.

En la Figura 6.14 se ha evaluado el efecto en la constante cinética de la adición de O_2 (0.5 mM), con la de H_2O_2 (5 mM) y con la de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (5mM).

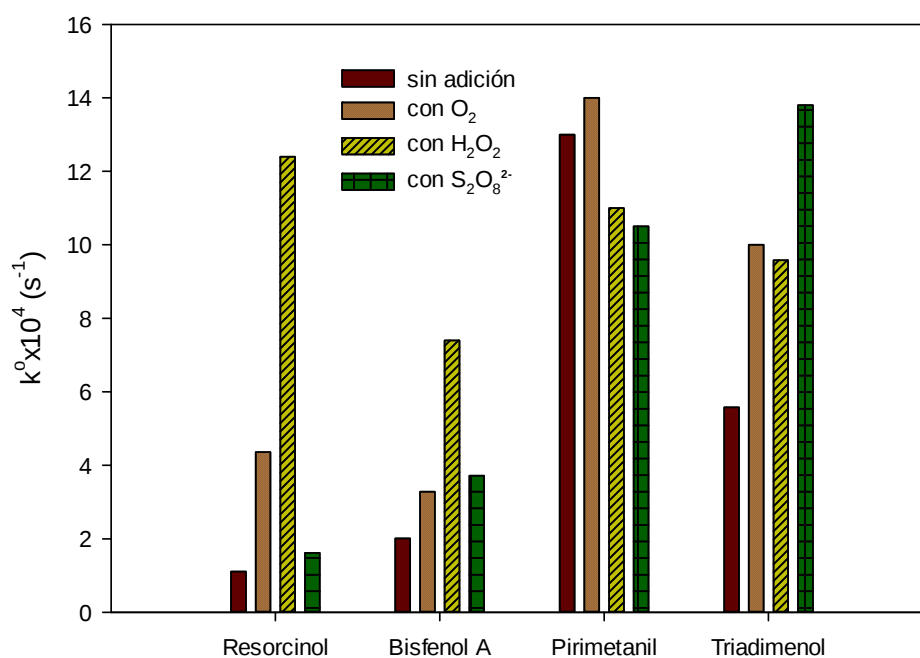


Figura 6.14. Constantes aparentes de degradación de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol en función la adición de diferentes oxidantes.

Se observó que la constante de eliminación del resorcinol aumenta de $1,11$ a $4,36 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ cuando se adiciona oxígeno continuamente a la reacción. Cuando se adiciona H_2O_2 la constante cinética aumenta hasta $12,61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, mientras que en el caso de utilizar

$S_2O_8^{2-}$ se observa sólo un ligero incremento en la velocidad de reacción. Por su parte, en el caso del bisfenol A, el aumento es mucho menor cuando se aporta continuamente oxígeno a la reacción, pasando la constante de $3,17$ a $4,03 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. También la adición de H_2O_2 aumenta 3,5 veces el valor la constante aparente de velocidad. La adición de $S_2O_8^{2-}$ también produce un aumento de la velocidad similar a cuando se utiliza O_2 como aceptor de electrones durante toda la reacción. En el caso del pirimetanil, la adición de H_2O_2 y $S_2O_8^{2-}$ provoca una disminución en la velocidad de la reacción incluso con respecto a la que tenía cuando sólo está presente el oxígeno disuelto inicialmente en el agua. En efecto, solamente la adición constante de O_2 (mediante el suministro de aire) produce un aumento de la velocidad desde $7,61$ a $9,82 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Por último, la presencia de $S_2O_8^{2-}$ provoca un aumento de la velocidad de degradación significativo de la velocidad de degradación del triadimenol, pasando la constante cinética de de $5,58$ a $13,8 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

A continuación, en la Figura 6.15 se investigó el efecto de añadir los otros dos oxidantes a la reacción realizada aportando O_2 constantemente.

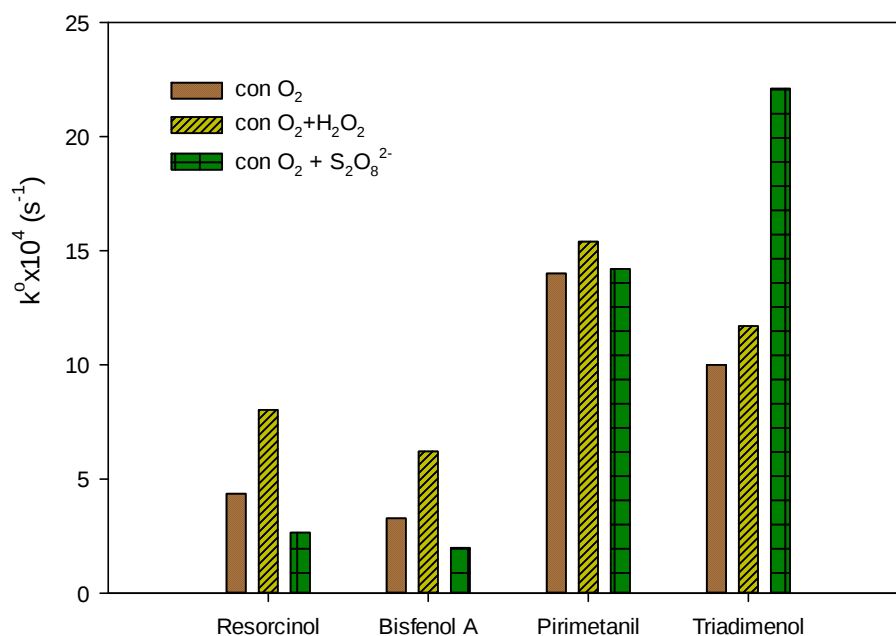


Figura 6.15. Constantes aparentes de degradación de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol tras añadir H_2O_2 o $S_2O_8^{2-}$ además de aportar continuamente O_2 a la reacción.

Se observó que en el caso de los dos fenoles la adición de O_2 y H_2O_2 simultáneamente produce un aumento en la velocidad de degradación menor que si añadimos sólo H_2O_2 . Observándose ese efecto con mayor intensidad en el caso del resorcinol, donde la constante cinética pasó de $8,03$ a $12,4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ en ausencia de O_2 . En el caso de pirimetanil y triadimenol, la adición de H_2O_2 apenas incrementa la velocidad de la reacción comparado con el caso de la adición de O_2 a la reacción. Sin embargo, la adición de O_2 y $S_2O_8^{2-}$ parece ser la mejor combinación en la eliminación fotocatalítica de este último compuesto. Las constantes cinéticas aparentes de degradación de los compuestos en presencia de luz UV + O_2 + H_2O_2 y en ausencia de fotocatalizador fueron $1,39 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ en el caso de resorcinol, $1,04 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ en el caso de bisfenol A, $0,98 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ en el caso de pirimetanil y por último $0,70 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ en el caso de triadimenol. Por lo que la degradación de los contaminantes en presencia de sólo H_2O_2 es poco significativa.

A continuación, se evaluó el efecto de la adición de 5 mM de H_2O_2 a distintas concentraciones de los contaminantes [0.09-0.39 mM]. Los resultados para cada uno de los contaminantes se muestran desde la Figura 6.16 a la Figura 6.19.

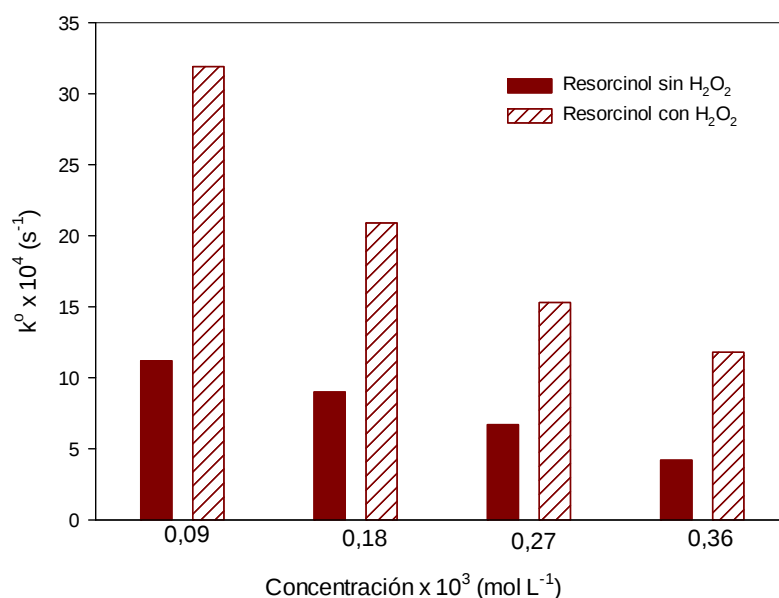


Figura 6.16. Constantes aparentes de degradación de distintas concentraciones de resorcinol en presencia o no de $5 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ de H_2O_2 .

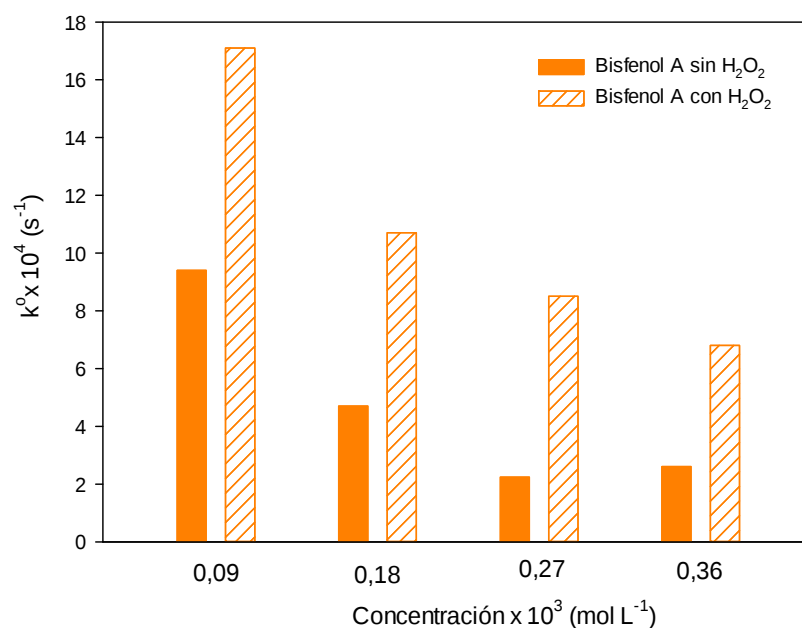


Figura 6.17. Constantes aparentes de degradación de distintas concentraciones de bisfenol A en presencia o no de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

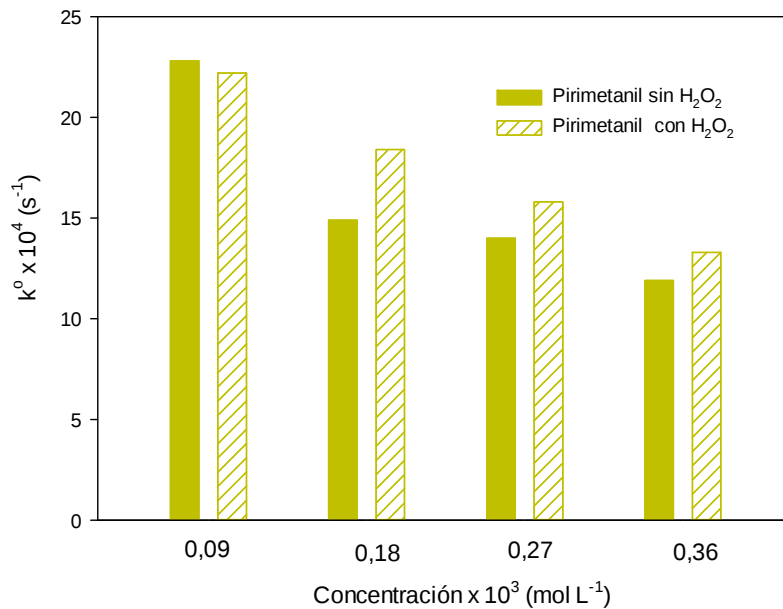


Figura 6.18. Constantes aparentes de degradación de distintas concentraciones de pirimetanil en presencia o no de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

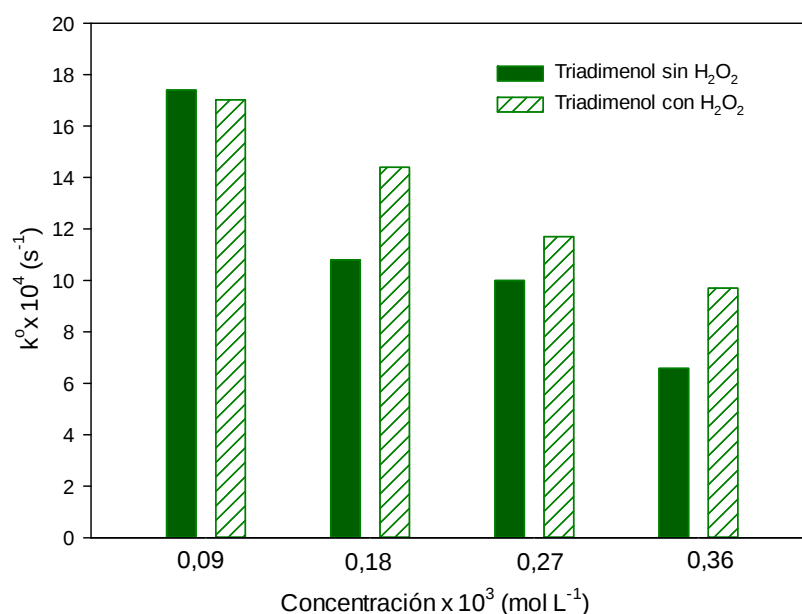


Figura 6.19. Constantes aparentes de degradación de distintas concentraciones de triadimenol en presencia o no de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

La velocidad de degradación de los dos fenoles aumenta al adicionarle 5 mM de H_2O_2 a las cuatro concentraciones molares estudiadas. Sin embargo, en el caso de los dos pesticidas, la adición de esta concentración de H_2O_2 a la concentración menor, de 0.09 mM, no produce un aumento de la velocidad de degradación, mientras que al resto de las concentraciones se observa un aumento, aunque moderado de la constante cinética.

A su vez, en esta serie de experimentos, se determinó la constante cinética de consumo de H_2O_2 a partir de la pendiente de la recta obtenida en función de las concentraciones iniciales de este oxidante (Figura 6.20).

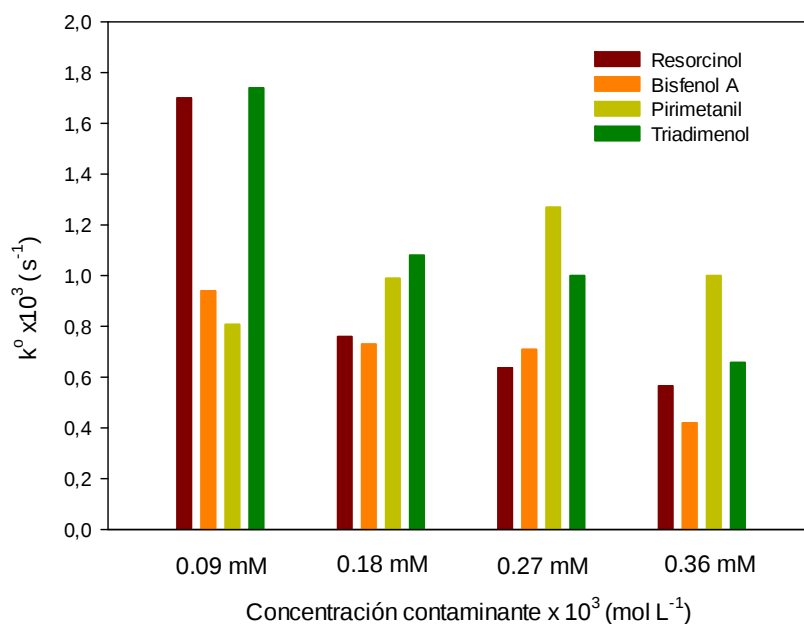


Figura 6.20. Constante cinética de degradación de H_2O_2 a diferentes concentraciones molares de los contaminantes en $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de P25. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En la Figura 6.20 se observa que mientras para el caso del resorcinol, bisfenol A y triadimenol se ralentiza la velocidad de descomposición del H_2O_2 a medida que aumenta la concentración de estos contaminantes. La presencia de pirimetanil parece que no influye en la velocidad de degradación del H_2O_2 . Por lo que la poca mejoría de pirimetanil y triadimenol en presencia de peróxido no es por una competencia en la adsorción de peróxido de hidrógeno en los centros activos y, por ende, una disminución en la formación de radicales $\text{HO}^\bullet$, sino que parece más bien que el mecanismo de degradación por la vía de radicales hidroxilos generados no favorece la degradación de estos compuestos y si lo hace, en gran medida, la de los compuestos fenólicos estudiados.

Por otro lado también se determinó el porcentaje de carbono orgánico total eliminado tras dos horas de reacción en presencia de H_2O_2 a distintas concentraciones iniciales de los contaminantes, obteniendo los resultados presentados desde la Figura 6.21 a la Figura 6.24.

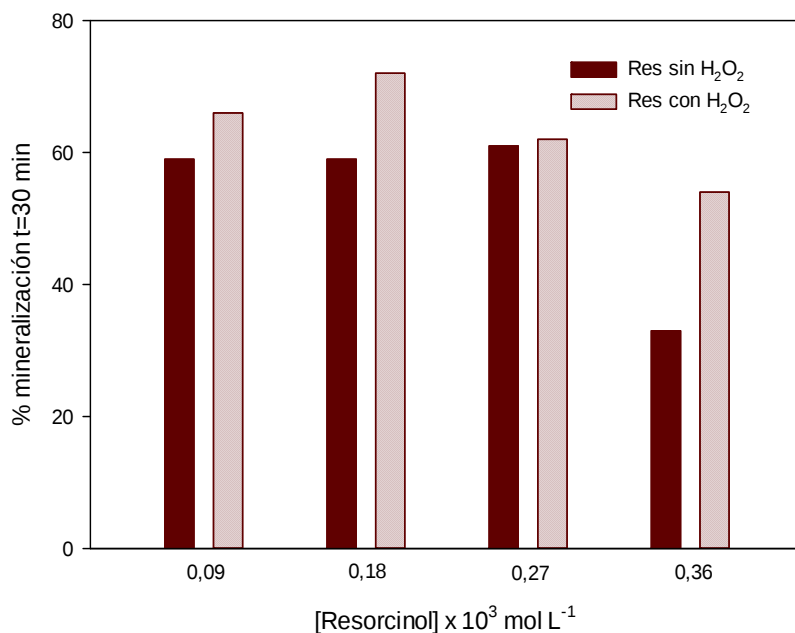


Figura 6.21. Porcentaje de eliminación de distintas concentraciones de resorcinol, tras 30 minutos de reacción, en presencia o no de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2

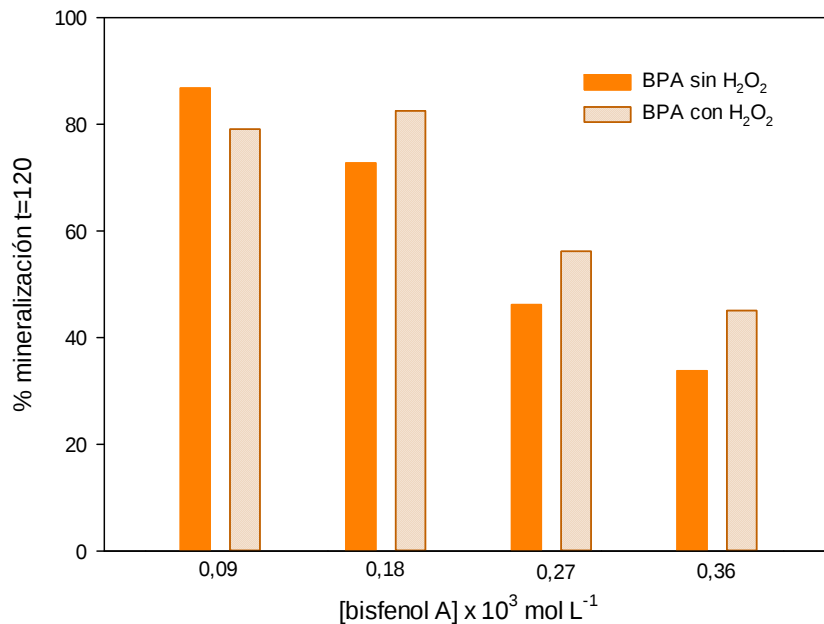


Figura 6.22. Porcentaje de eliminación de distintas concentraciones de bisfenol A, tras dos horas de reacción, en presencia o no de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 .

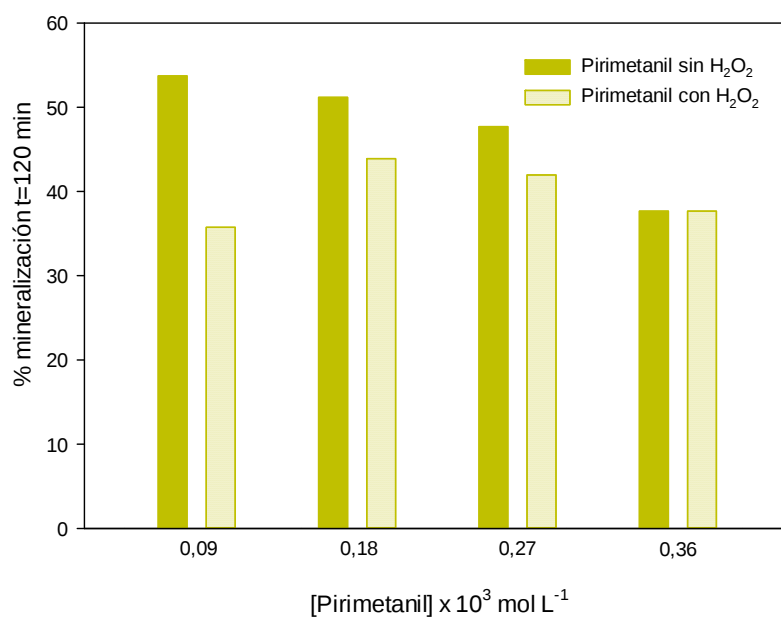


Figura 6.23. Porcentaje de eliminación de distintas concentraciones de pirimetanil, tras dos horas de reacción, en presencia o no de $5 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2

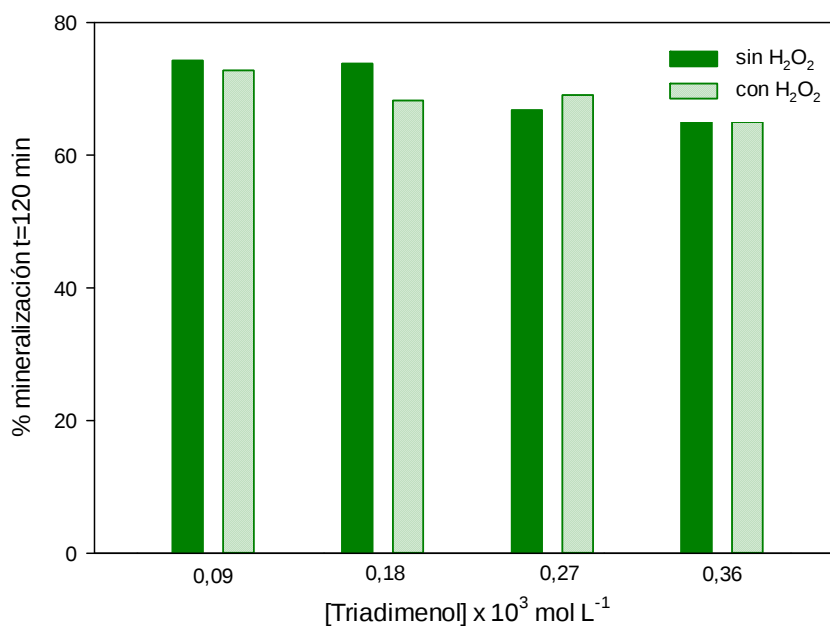


Figura 6.24. Porcentaje de eliminación de distintas concentraciones de triadimenol, tras dos horas de reacción, en presencia o no de $5 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

En las concentraciones molares de resorcinol estudiadas, a medida que disminuye la relación H_2O_2 /resorcinol se observa un mayor efecto positivo de la

presencia de peróxido sobre la mineralización. En el caso del bisfenol, la presencia de H_2O_2 tiene un efecto inhibitorio sobre la mineralización sólo a la menor concentración de las estudiadas. Por su parte, en el caso de pirimetanil o triadimenol se observa un efecto negativo o no se observa ningún efecto significativo del H_2O_2 en la mineralización de estos fungicidas

Posteriormente se evaluó el efecto de la adición de distintas concentraciones de H_2O_2 [0-25 mM] en presencia constante de O_2 para cada una concentración de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de los compuestos, con el objetivo de determinar cuál es la concentración óptima del oxidante. Así mismo se estudió el efecto de la adición de concentraciones [0-15 mM] de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la reacción con el triadimenol ya que resultó ser el único compuesto de los estudiados donde la presencia de este oxidante aumentó notablemente la velocidad de degradación de este compuesto. Los resultados se muestran desde la Figura 6.25 a la Figura 6.28.

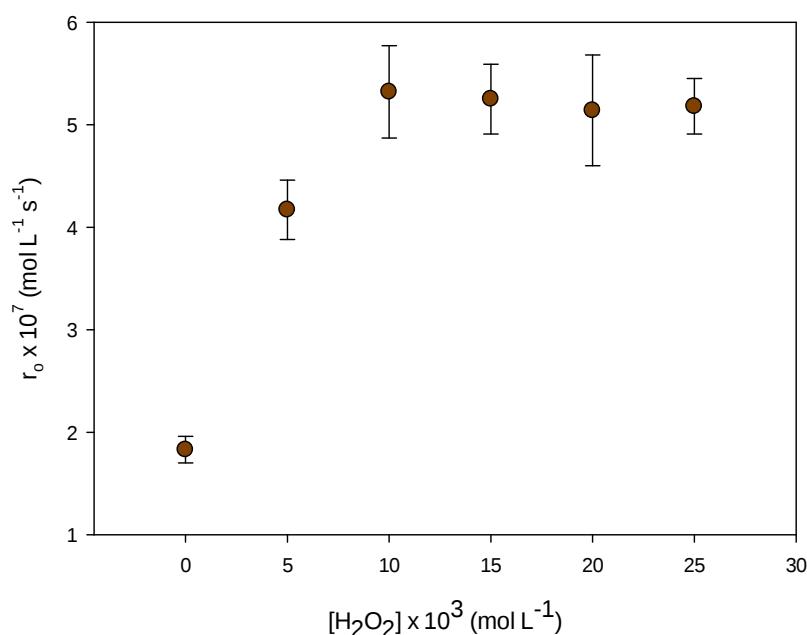


Figura 6.25. Velocidades iniciales de degradación de ● resorcinol en función de la concentración de peróxido de hidrógeno añadida y con 30 ppm de sustratos en $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25.

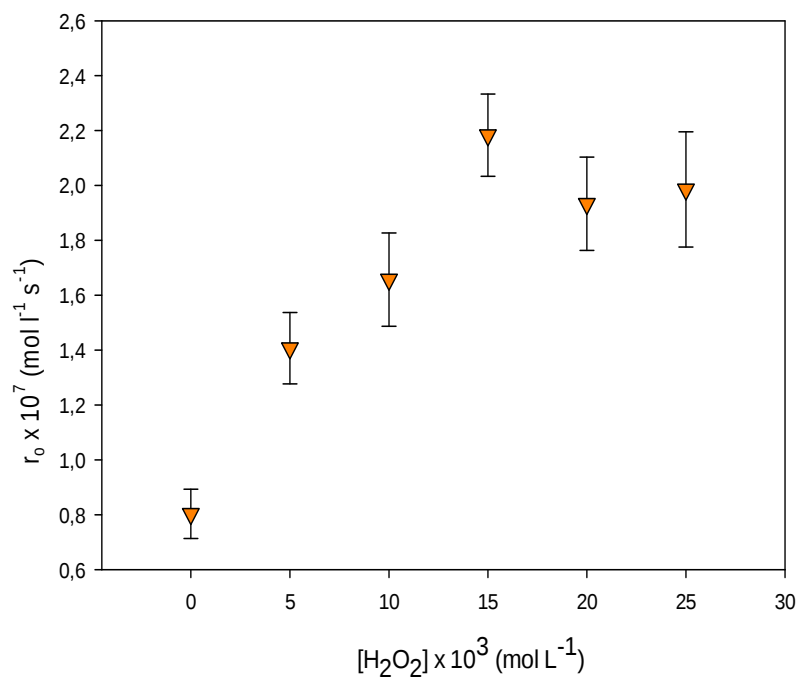


Figura 6.26. Velocidades iniciales de degradación de ▼ bisfenol A en función de la concentración de peróxido de hidrogeno añadida y con 30 ppm de sustratos en 1 g.L⁻¹ de P25.

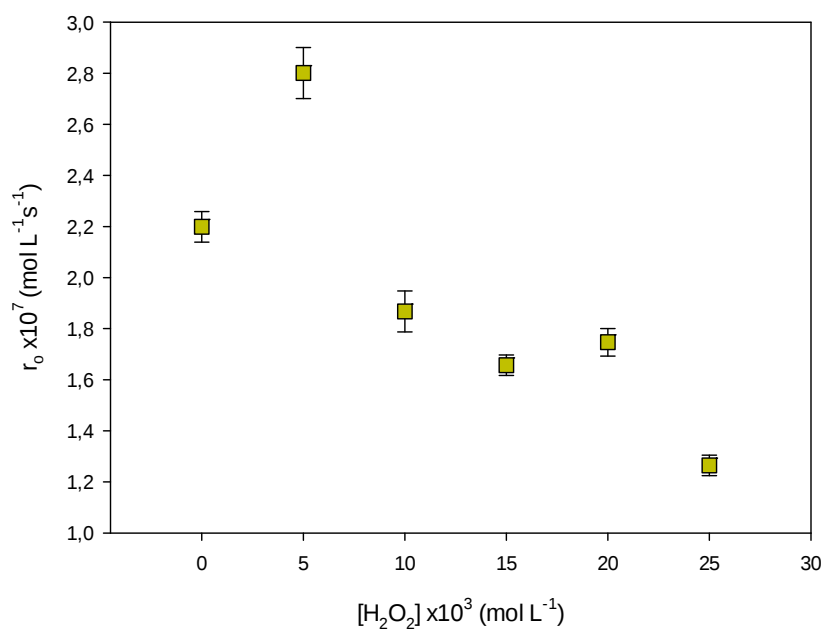


Figura 6.27. Velocidades iniciales de degradación de ■ pirimetanil en función de la concentración de peroxido de hidrogeno añadida y con 30 ppm de sustratos en 1 g.L⁻¹ de P25.

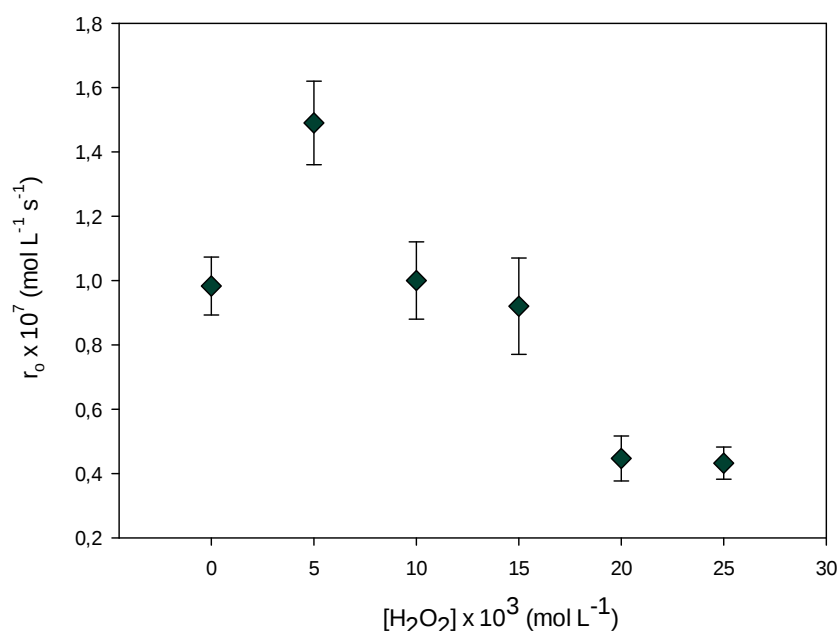


Figura 6.28. Velocidades iniciales de degradación de ◆ triadimenol en función de la concentración de peróxido de hidrogeno añadida y con 30 ppm de sustratos en 1 g.L⁻¹ de P25.

La adición de entre 0 y 25 mM de H₂O₂ mejora notablemente la degradación en el caso de los fenoles siendo más notable el efecto positivo en el caso de resorcinol. Adiciones por encima de 10 mM de H₂O₂ parecen no aumentar la velocidad de degradación de este compuesto. Por su parte 15 mM de H₂O₂ parece la concentración más favorable en el caso del bisfenol A. En el caso de los pesticidas la presencia de 5 mM del oxidante apenas mejora ligeramente la velocidad de degradación de ambos contaminantes, observándose un efecto negativo a partir de 10 mM en el caso de pirimetanil y 15 mM en el caso de triadimenol.

Los resultados en cuanto al efecto de la adición de diferentes concentraciones de peroxodisulfato [0-15 mM] a 30 ppm de triadimenol, tanto en degradación como en mineralización de este compuesto, se muestran a continuación en la Figura 6.29.

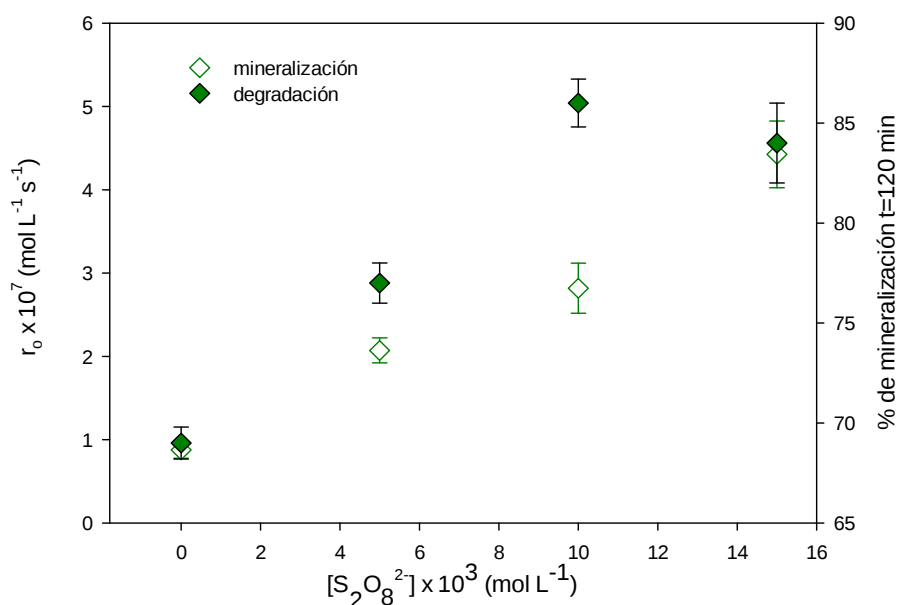


Figura 6.29. Velocidades iniciales de degradación de ◆ triadimenol y porcentaje de mineralización ◇ en función de la concentración de peroxodisulfato añadida y con 30 ppm de sustrato en 1 g.L⁻¹ de P25.

La degradación de triadimenol aumenta a medida que lo hace la concentración de S₂O₈²⁻. Sin embargo, el porcentaje de mineralización alcanza un máximo a una concentración de oxidante de 10 mM. *Bahnemann et al. (2007)* estudiaron el efecto de la adición de diferentes oxidantes sobre la velocidad de degradación y de mineralización de algunos pesticidas y observaron también resultados muy heterogéneos. Para algunos compuestos como el herbicida popaclor (0.6 mM) la presencia de H₂O₂ (2 mM) no mejoraba la velocidad de degradación y la adición de S₂O₈²⁻ también producía un efecto negativo en la velocidad de degradación de este pesticida. Sin embargo, en el caso del pesticida tiram (0.6 mM) observaron un efecto coadyuvante de ambos oxidantes en la velocidad de degradación de este compuesto. Además, en el caso del herbicida terbacil (0.25 mM) se observó un ligero efecto inhibitorio del H₂O₂ (10 mM) como oxidante tanto en la degradación como en la mineralización de este compuesto y el efecto contrario en el caso del S₂O₈²⁻. Por lo tanto, existe un patrón de comportamiento en el caso de los fenoles, no así en el caso de los pesticidas debido a presentar estructuras químicas muy diferentes.

6.4.4 Efecto de compuestos sumidero de radicales $\text{OH}^\cdot$ y de h^+

Para elucidar cual es el mecanismo principal inicial de degradación, si vía radicales $\text{HO}^\cdot$ o via h^+ , o ambos de los compuestos orgánicos se utilizan, como ya se había apuntado en la introducción de esta tesis doctoral, moléculas sumidero de dichas especies primarias fotogeneradas. Metanol, 2-propanol y tert-butanol, así como ion ioduro o bromuro han sido ampliamente utilizados en la bibliografía para estimar el mecanismo de oxidación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, existe una controversia en la literatura sobre el mecanismo de degradación de estas especies sumidero. Mientras que algunos autores sostienen que el mecanismo de degradación de alcoholes es a través de radicales $\text{HO}^\cdot$ y el de los haluros mediante huecos, otros argumentan lo contrario. Un reciente trabajo publicado por *Zhang y Nosaka (2015)* sostiene que el mecanismo de degradación de alcoholes como metanol o etanol no puede ser a través de radicales hidroxilo. En este trabajo demuestran que la velocidad de producción de radicales utilizando el P25 como fotocatalizador y utilizando cumarina y ácido 3-cumarin-carboxílico como moléculas sonda para medir de producción de radicales por fluorescencia es de $2,5 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ y $30,8 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, la velocidad de oxidación del metanol fue de $3,6 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$, por lo que al ser mucho más lenta la velocidad de producción de radicales, la degradación de metanol se produce por vía huecos. En este trabajo se muestra como los haluros (I^- y Br^-) reaccionan con los radicales $\text{OH}^\cdot$ mientras que los alcoholes como metanol y etanol no lo hacen. Así mismo, *Zhang y Nosaka (2014)*, observaron que la producción de los intermedios hidroxilados, umbeliferona y ácido 8-hidroxi-3-cumarin-carboxílico, disminuía a medida que aumentaba la concentración de I^- por lo que el ion ioduro se comporta como sumidero de radicales hidroxilo. Por otro lado, *Chen et al. (1999)* proponen como principal mecanismo de oxidación de alcoholes la electrodonación directa a los huecos debido a que no observaron ningún intermedio en disolución. *Minero et al. (2000)* estudiaron, por su parte, el efecto de la adición de alcoholes sobre TiO_2 y sobre F-TiO_2 y no observaron diferencias significativas en cuanto a la disminución de la velocidad de descomposición de fenol en presencia de tert-butanol, a pesar que los autores argumentan que la presencia de fluoruro en la superficie desplaza el mecanismo de degradación del fenol a través de radicales homogéneos debido al desplazamiento de radicales hidroxilo enlazados a la superficie por parte del ion fluoruro. Sin embargo, otros autores argumentan lo contrario. *Richard (1993)* estudió el

efecto de la adición de 2-propanol sobre los intermedios que se generaban en la degradación de alcohol 4-hidroxibencílico y observó que la formación de alcohol 3,4-dihidroxibencílico se inhibe completamente en presencia de este alcohol y la producción de 4-hidroxibenzaldehído se redujo considerablemente. Sin embargo, la producción de hidroquinona apenas se redujo. Por otro lado, cuando analizó los intermedios producidos en el proceso de foto-Fenton, no observó la producción de hidroquinona. Este resultado sugiere que h^+ y los $HO\cdot$ tienen diferente regioselectividad en la transformación de alcohol 4-hidroxibencílico. La hidroquinona resulta de la transformación vía huecos, DHBA de la reacción del HBA con los radicales hidroxilo, y 4-hidroxibenzaldehído es producido por ambas especies. *Sun y Pignatello (1995)*, evaluaron el efecto de añadir tert-butanol o metanol sobre la velocidad de degradación de 2,4-D a pH ácido o a pH neutro. Observaron que mientras que a pH 3 la adición de los alcoholes no tenía ningún efecto en la velocidad de degradación a pH 7 inhibía considerablemente la degradación de este compuesto, lo que demostró como en el capítulo 4 de esta tesis doctoral también se puso de manifiesto, que el 2,4-D se degrada por distinta vía en función del pH de la reacción. *El-Morsi et al. (2000)* consideran tanto al metanol como al 2-propanol como sumidero de huecos y radicales hidróxido libres y al yoduro como sumidero de huecos y radicales adsorbidos. *Behar and Rabani (2001)* realizaron estudios de fotólisis láser utilizando films de TiO_2 y I^- a altas concentraciones (7M), como sumidero de huecos, y observaron que, la constante cinética de reacción de la especie I_3^- formada era relativamente alta, $k(e_{TiO_2}^- + I_3^-) = (1,65 \pm 0,4) \times 10^3$. Así mismo los radicales formados por la oxidación directa de los alcoholes pueden reaccionar también con los electrones fotogenerados.

Debido a la controversia en el uso de alcoholes o iones yoduro para elucidar el mecanismo inicial de degradación de otros compuestos orgánicos, en esta tesis doctoral además de estos compuestos se ha utilizado ácido oxálico como sumidero de huecos. *Djellabi y Ghorab (2014)* también han usado ácido oxálico a pH 3 como sumidero de huecos, observando una velocidad de fotorreducción del Cr (VI) más elevada cuando se usa ácido oxálico a cuando se usa etanol o metanol. *Czili y Horváth (2009)* observaron que la formación de 7-hidroxycumarina no se producía hasta la desaparición del ácido oxálico, ya que la rápida transferencia de los electrones del ácido oxálico a los huecos fotogenerados es más rápida que la oxidación de grupos hidroxilos superficiales.

En la Figura 6.30, se muestra el efecto de la adición de 2-propanol en la velocidad de degradación de los compuestos estudiados.

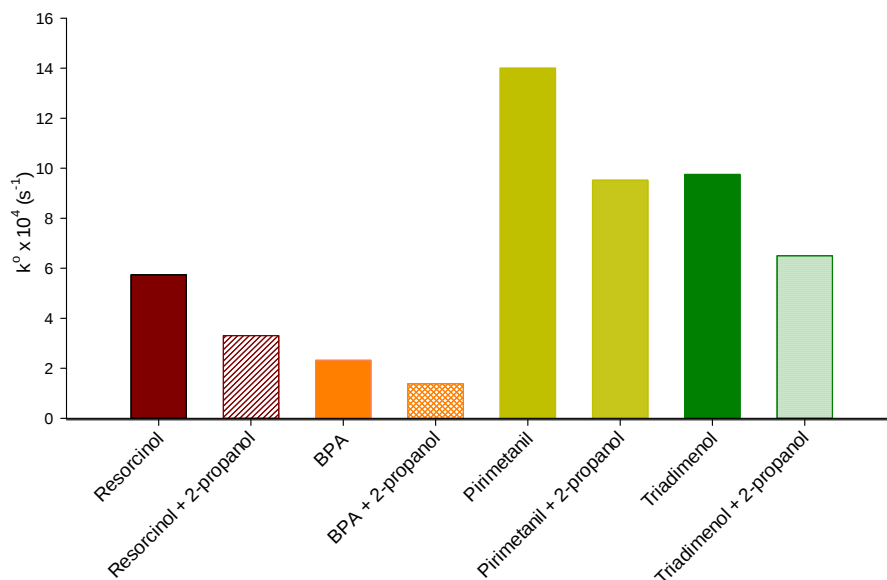


Figura 6.30. Constantes aparentes de degradación de los distintos contaminantes en presencia de entre 1 mM de 2-propanol.

Se observa que mientras la constante de degradación de los dos fenoles disminuye a la mitad, la disminución de la k° en los dos pesticidas es menor, pasando de 14 a $9,52 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ en el caso de pirimetanil y de 9,65 a $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ en el del triadimenol.

Posteriormente se evaluó, también, el efecto de la adición de yoduro (1mM) sobre la velocidad de degradación de los contaminantes. Los resultados se muestran en la Figura 6.31.

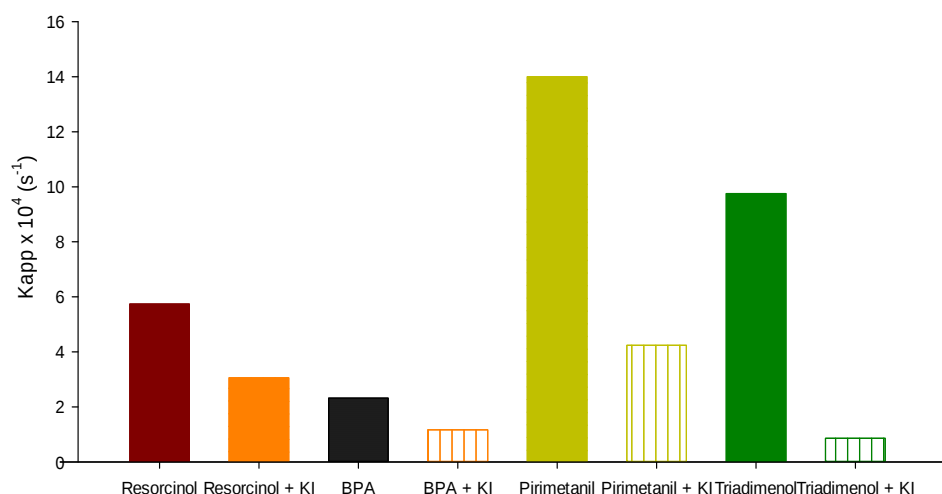


Figura 6.31. Constantes aparentes de degradación de los distintos contaminantes en presencia de entre 1 mM de I⁻.

En este caso, el efecto sobre la degradación de los fenoles es prácticamente igual al observado tras la adición de 2-propanol. Sin embargo la velocidad de degradación de los dos pesticidas disminuye considerablemente, siendo más acusada en el caso de triadimenol cuya k^0 disminuye hasta $0,82 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Por último, en la Figura 6.32, se muestran los resultados del efecto del ácido oxálico (1 mM) en la degradación fotocatalítica de los cuatro compuestos.

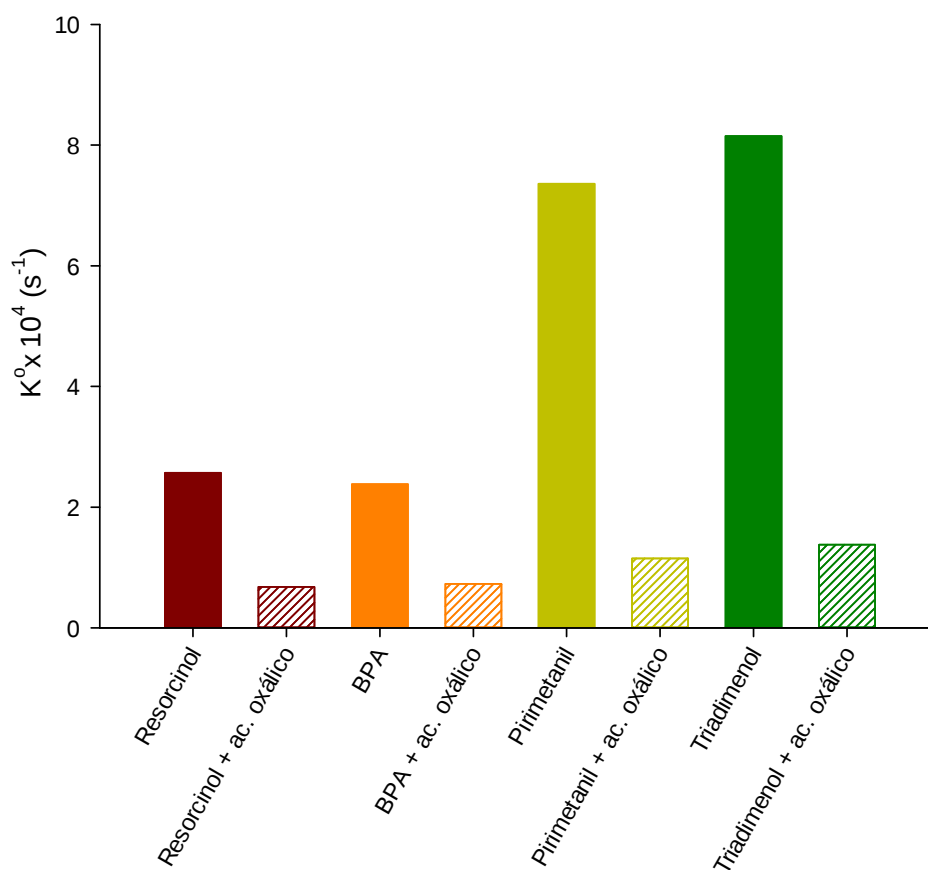


Figura 6.32. Constantes aparentes de degradación de los distintos contaminantes en presencia de entre 1 mM de ácido oxálico a pH 3.

La velocidad de degradación de resorcinol y bisfenol A en presencia de oxálico disminuyen un 73,55% y un 69%, respectivamente, mientras que la constante de degradación de los pesticidas lo hace en un 85% en el caso de pirimetanil y un 83% en el caso del triadimenol. Por lo que la participación de los huecos directamente es más relevante en la descomposición de pirimetanil y triadimenol que en los fenoles estudiados. Posteriormente se evaluó las constantes cinéticas de degradación fotocatalítica del ión yoduro y del ácido oxálico. Los resultados se muestran en la figura 6.33.

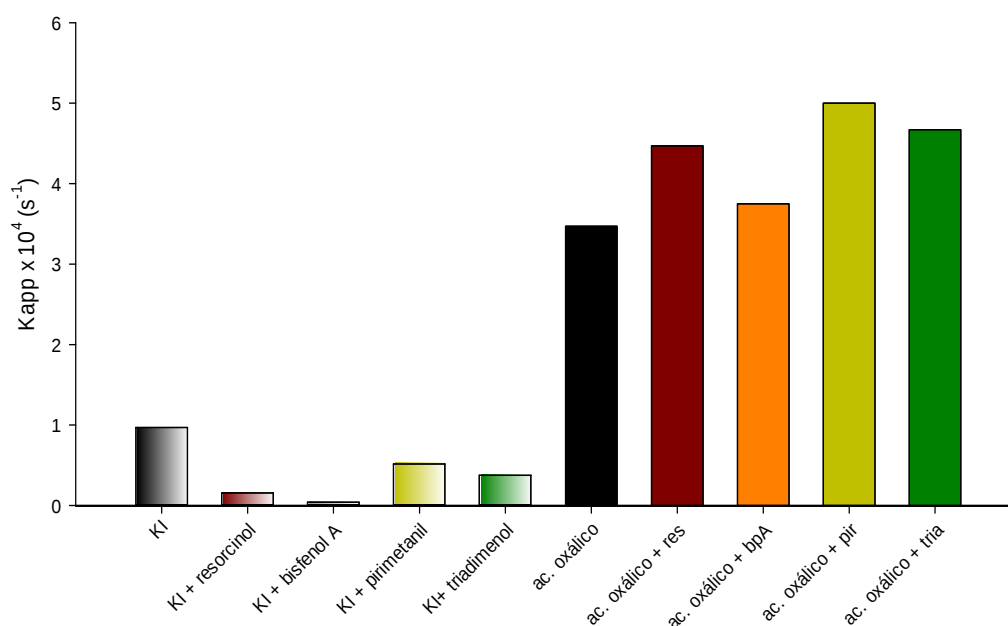


Figura 6.33. Constantes aparentes de degradación de 1 mM de yoduro o ácido oxálico sólo y en presencia de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil o tridimenol.

Por un lado la velocidad de degradación del ácido oxálico es superior a la del yoduro, a la misma concentración molar de ambos compuestos. Además, es importante señalar que mientras que la k^0 de degradación del yoduro disminuye en presencia de los contaminantes, la de ácido oxálico no lo hace. Este resultado pone de manifiesto que la utilización del ácido oxálico es mejor como sumidero de huecos que el yoduro y que la velocidad de degradación de los dos fungicidas se ralentiza más que la degradación de los fenoles estudiados en presencia de este ácido.

6.4.5 Efecto de la matriz acuosa.

Diversos estudios han demostrado un elevado efecto de la matriz acuosa sobre la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea. *Saggioro et al. (2014)* estudiaron la degradación fotocatalítica de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de BPA en agua ultrapura y en agua moderadamente dura ($\text{TOC} = 3,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{IC} = 13,89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) así como en la procedente de un tratamiento secundario en una depuradora de aguas residuales urbanas ($\text{TOC} = 24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{IC} = 70,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizando el P25 soportado sobre esferas de vidrio de 5 mm y bajo radiación solar. Estos autores observaron que, mientras con el agua pura, el BPA

se eliminaba completamente tras $3,3 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ (33 minutos) de energía acumulada, para eliminar completamente esta concentración utilizando el agua dulce sin ningún tratamiento se necesitó más tiempo de radiación ($\sim 9 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$, 90,11 minutos). Por el contrario en el agua procedente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDAR), el 28 % de BPA permanece todavía en el agua a $24,7 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ (247 min de radiación solar). También se evaluó la inhibición utilizando un agua residual sintética con un $\text{TOC} = 17.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un $\text{IC} = 9.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Después de una energía acumulada de $23.97 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ (240 min de radiación solar) el BPA remanente todavía alcanza una concentración de $6.89 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En este trabajo también evaluaron el efecto de los distintos tipos de agua sobre la mineralización de BPA ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando esta vez el TiO_2 en suspensión $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, observando también un elevado efecto inhibitorio en la mineralización cuando se utiliza agua residual procedente de una EDAR.

Por otro lado, *Laera et al. (2011)* estudiaron el efecto matriz del agua sobre la degradación de Rojo Congo (un tinte azoico iónico) y Carbamazepina (un fármaco antiepiléptico) a una concentración inicial de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua sintética preparada con NaCl $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, KH_2PO_4 $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ajustando el pH a 7.5 que presentó una conductividad de $1300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y un efluente de MBR (pH 7.5, COD $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PO_4^{3-} $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y conductividad de $1700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Estos autores observaron diferente comportamiento entre los dos compuestos. La presencia de cationes divalentes o polielectrolitos orgánicos parece favorecer la adsorción de compuestos aniónicos, mientras que no afectan a la adsorción de compuestos poco polares como la carbamazepina. De hecho se muestra, en este trabajo, que apenas hay diferencias en la fotoactividad del catalizador en la degradación del tinte Rojo Congo, en los dos tipos de matrices acuosas estudiadas y que sí se observa un efecto muy negativo de los componentes del efluente de MBR en la degradación de carbamazepina. A su vez, *Carbonaro et al. (2013)* estudiaron la inhibición en agua procedente de una depuradora con un tratamiento de lodos activos con las siguientes características fisicoquímicas (pH= 8,2 COD= $5,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $0,96 \text{ mM}$ NO_3^- , $2,3 \text{ mM}$ SO_4^{2-} , $1,76 \text{ mM}$ Cl^- , $0,057 \text{ mM}$ PO_4^{3-} y $104 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3) de la degradación fotocatalítica de acetaminofen (analgésico), carbamazepina (antiepiléptico), iopromida (agente de contraste radiológico) y sulfametoxazol (antibiótico). La disminución del porcentaje degradado de los compuestos en agua residual tratada fue (acetaminofeno = 40%; carbamazepina = 60%; iopromida = 78%; sulfametoxazol = 54%). El acetaminofeno que es el compuesto

más polar fue el que menor inhibición presentó en el agua residual utilizada. En este trabajo también observaron que la pérdida de actividad de la película de TiO_2 no resultó ser irreversible, ya que cuando utilizaron posteriormente el agua usada inicialmente que presentaba polielectrolitos se recuperaba en gran medida la actividad del catalizador. Por lo que concluyeron que la inactivación se debe a una inhibición competitiva de las moléculas con los otros componentes del agua por los grupos oxidantes pero que no se produce un envenenamiento irreversible de la superficie de TiO_2 .

Por su parte, *Drosos et al. (2015)* estudiaron el efecto de la materia orgánica natural (siglas en inglés: NOM) a bajas y a altas concentraciones sobre la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos. Los autores concluyen que bajas concentraciones de NOM pueden aumentar ligeramente la velocidad de degradación de los compuestos por atracción de estos hacia la superficie del TiO_2 . Sin embargo, altas concentraciones de TiO_2 tienen el efecto contrario, bloqueando el acceso de las moléculas a la superficie del fotocatalizador. Estudios EPR de la superficie del TiO_2 con y sin presencia de NOM muestran que la superficie de catalizador con NOM adsorbidos presenta menos h^+ que el TiO_2 puro. *Hu et al. (2007)* también observaron un aumento en la velocidad de degradación del fármaco sulfametoxazol a pH 9 a concentraciones de 2 y 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo a concentraciones de NOM de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ observaron un ligero efecto negativo sobre la velocidad de degradación.

Existen diversos estudios donde se ha evaluado el efecto de los iones inorgánicos en la degradación de los contaminantes. *Santiago et al. (2014)* estudiaron el efecto de la presencia de distintos aniones y cationes a pH 7 sobre la velocidad de degradación y de mineralización del fungicida imazalil (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH 7 utilizando P25 como catalizador. En este trabajo, sólo se observó una ligera disminución de la constante de degradación de este compuesto en presencia de (300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de bicarbonato. La disminución en la velocidad de mineralización resultó ser, sin embargo, más acusada. La presencia de los cationes normales presentes en aguas residuales tratadas, o no disminuyen, o mejoran ligeramente la velocidad de degradación del fungicida. Sin embargo, *Hu et al. (2007)* al estudiar el efecto de NaHCO_3 sobre la velocidad de degradación del fármaco sulfametoxazol a pH 9 observaron un aumento de la velocidad de degradación de este compuesto a medida que aumentaba la concentración de bicarbonato.

Según la bibliografía se ha asumido que los iones carbonato y bicarbonato disminuían la eficiencia fotocatalítica ya que actuaban como sumideros de radicales de acuerdo con las siguientes ecuaciones *Bhatkhande et al. (2002)*; *Haarstrick et al. (1996)*.



$\text{CO}_3^{\bullet-}$ es un agente oxidante más débil que el radical $\text{HO}^\bullet$, sin embargo los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- pueden adsorberse fuertemente a los sitios de Ti^{4+} , provocando una disminución de la recombinación del par e^-/h^+ . Por otro lado el radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ es más estable y tiene una vida media más larga que el radical $^\bullet\text{OH}$ pudiendo migrar de la superficie hacia la disolución en mayor medida que el radical hidroxilo, para reaccionar con los contaminantes presentes. Estos autores también observaron que los intermedios que se formaban en la degradación de sulfametoxazol en presencia de bicarbonato diferían de los encontrados en su ausencia, indicando un diferente mecanismo de degradación. A su vez, *Choi et al. (2014)*, estudiaron el efecto a pH 8 de entre 0 y 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de bicarbonato no observando diferencias significativas en la degradación de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ del fármaco antiepiléptico carbamazepina, aunque observaron un ligero aumento de la degradación de este compuesto hasta 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de bicarbonato.

En esta tesis doctoral, se investigó el efecto tanto en la degradación como en la mineralización de 0.27 mM resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol a pH 8 en agua desionizada (UP), en presencia de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NOM (ácidos húmicos) y 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCO_3^- y finalmente se comparó con el efecto de un agua residual tratada mediante biorreactores de membrana (MBR) obtenida de una estación depuradora de aguas residuales urbanas cuyos principales componentes y características físico-químicas se detallan en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Composición físico-química del agua procedente de EDAR.

Parámetro físicoquímico		Valor
pH		7.97
Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		1369
Turbidez (NTU)		0.90
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		8.62
Aniones (mg/L)	Cl^-	254.6
	HCO_3^-	129.1
	NO_2^-	12.15
	SO_4^{2-}	108
	NO_3^-	9.12
	PO_4^{3-}	91.43
Cationes (mg/L)	Na^+	185.35
	NH_4^+	8.49
	K^+	35.05
	Mg^{2+}	26.96
	Ca^{2+}	77.11

A continuación, en la Figura 6.34 se han representado las constantes cinéticas aparentes de primer orden para la degradación y el porcentaje de mineralización tras 120 minutos de reacción del resorcinol en los distintos tipos de agua.

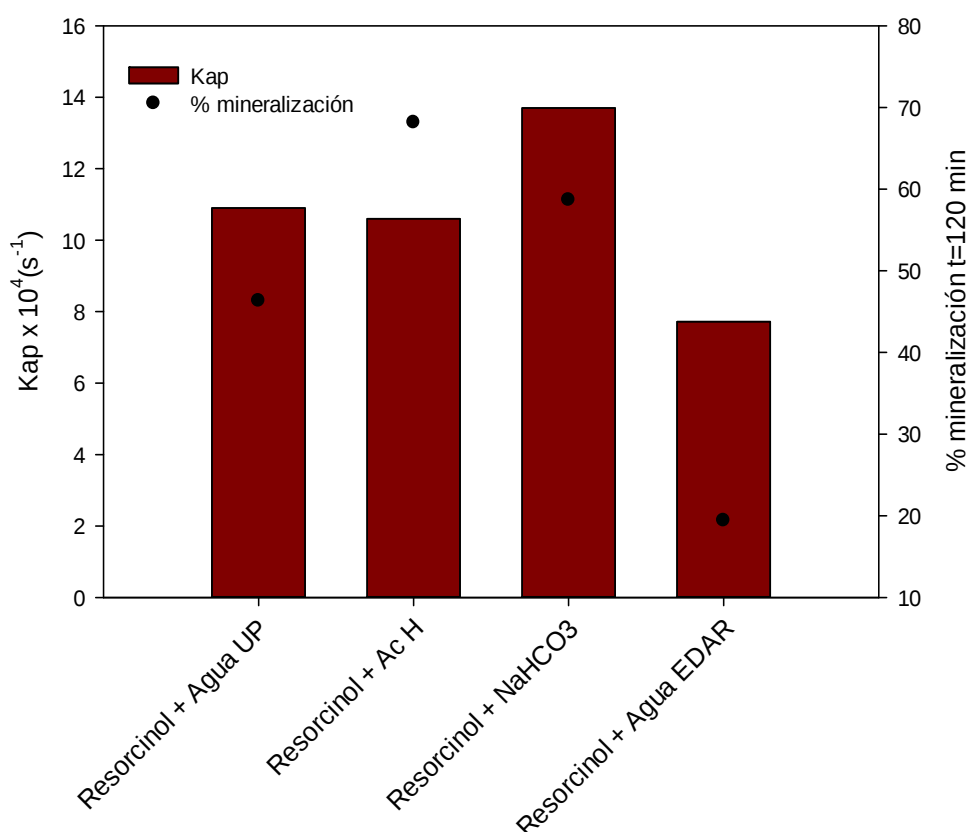


Figura 6.34. Constantes aparentes de degradación de 0.27 mM de resorcinol en agua desionizada (UP), en agua desionizada + 10 mg·L⁻¹ de ácidos húmicos (AcH), en agua desionizada + 100 mg de HCO₃⁻ y en efluente de MBR de EDAR urbana, pH=8, 1g·L⁻¹ TiO₂.

La presencia de ácidos húmicos parece no afectar a la velocidad de degradación del resorcinol a la concentración de 0.27 mM. La mineralización del agua que contiene tanto al resorcinol como a los ácidos húmicos parece ser mayor, por lo que tampoco la presencia de ácidos húmicos parece influir en la mineralización de este compuesto. Por su parte, parece que la presencia de bicarbonato sódico a pH 8 favorece ligeramente la degradación y la mineralización de este compuesto, como ya había sido previamente observado por *Hu et al. (2007)*. Sin embargo, la velocidad de degradación y mineralización es más lenta en el agua depurada, disminuyendo la velocidad de degradación de 10,9 a 7,72 ·10⁻⁴ s⁻¹ siendo la disminución en la velocidad de mineralización más acusada pasando de un 46 % de mineralización tras 120 minutos de reacción en agua ultrapura a un 19% en el agua de la depuradora. Tal y como habíamos observado en los estudios de influencia del pH en la degradación de los compuestos, la

degradación del resorcinol aumentaba a medida que lo hacía el pH de la disolución. En estas condiciones de pH la presencia de otros compuestos parece no afectar demasiado a la degradación de este compuesto.

A continuación en la Figura 6.35 se presentan los efectos de distintos componentes del agua en la constante aparente de degradación y el % de mineralización de bisfenol A.

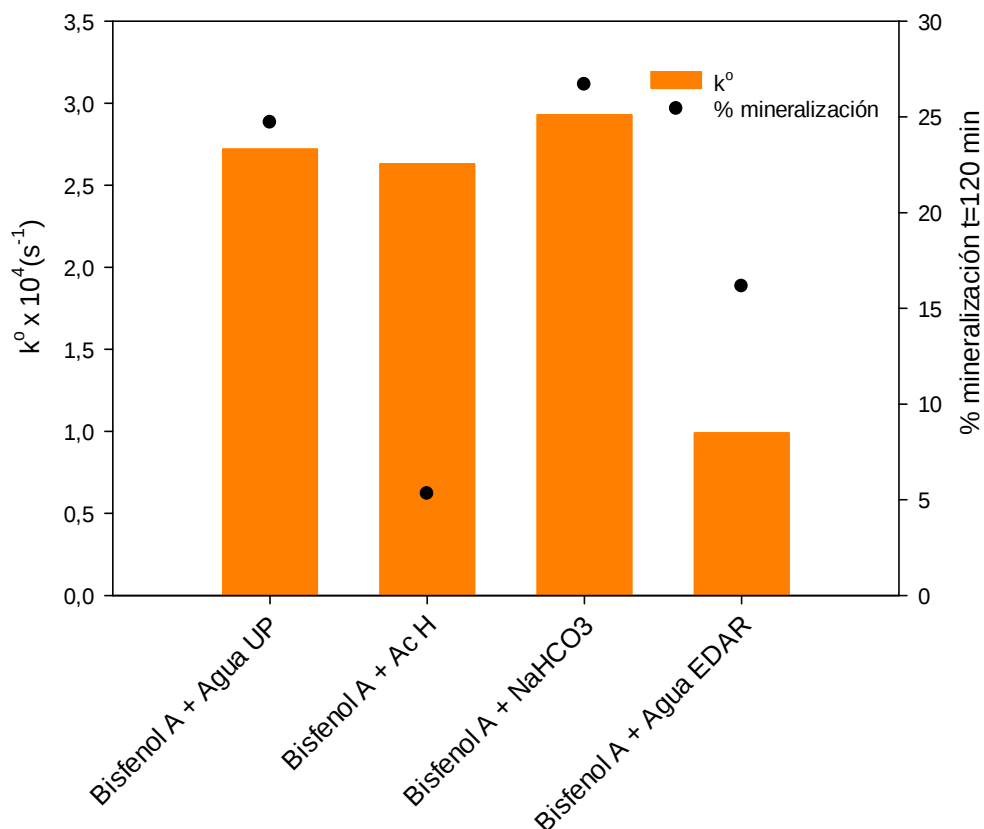


Figura 6.35. Constantes aparentes de degradación de 0.27 mM de bisfenol A en agua desionizada (UP), en agua desionizada + 10 mg·L⁻¹ de ácidos húmicos (AcH), en agua desionizada + 100 mg de HCO₃⁻ y en el efluente de MBR de EDAR urbana.

En el caso de bisfenol A, los resultados difieren de los obtenidos con el resorcinol. La presencia de ácidos húmicos parece inhibir considerablemente la mineralización de bisfenol A. Pasando de un 24,7 a un 5,3% en presencia de ácidos húmicos. Es importante destacar que en el agua de EDAR la velocidad de degradación se ralentizó más que en el caso del resorcinol, pasando de 2,72 a 0,99·10⁻⁴ s⁻¹. Por su

parte, la presencia de bicarbonato también parece mejorar tanto la degradación como la mineralización de este compuesto.

Por último en la Figura 6.36 y en la Figura 6.37 se muestran los resultados del efecto de la matriz acuosa en la velocidad de degradación de los dos fungicidas y en la eliminación del carbono orgánico total del agua.

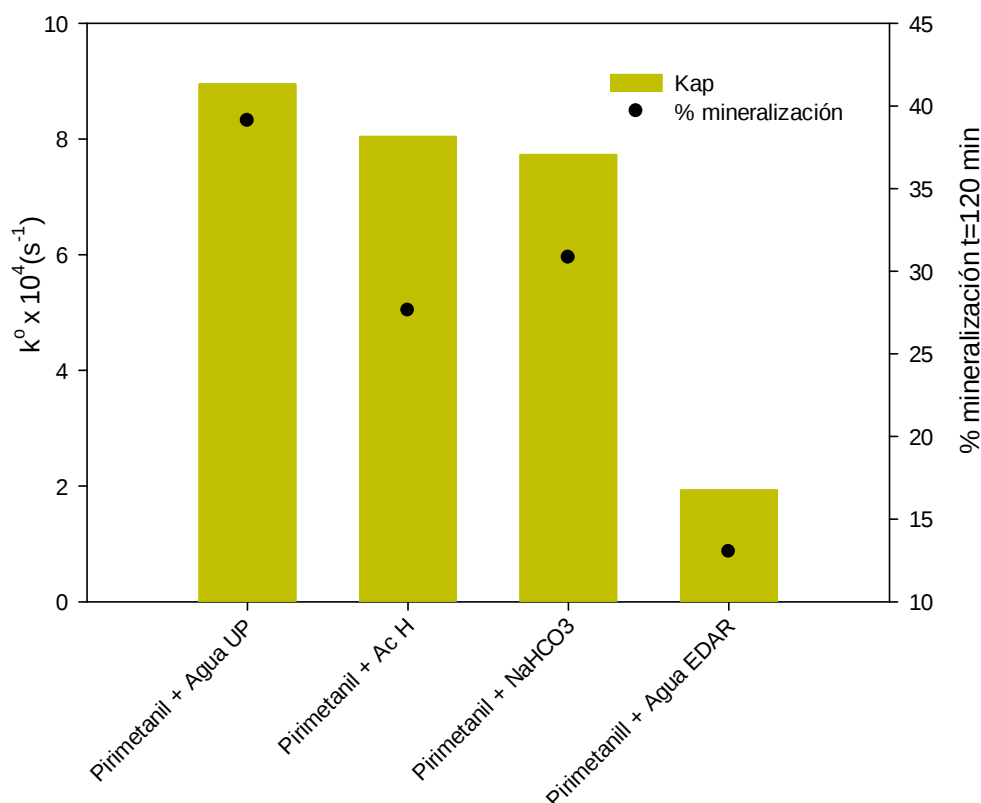


Figura 6.36. Constantes aparentes de degradación de 0.27 mM de pirimetanil en agua desionizada (UP), en agua desionizada + 10 mg·L⁻¹ de ácidos húmicos (AcH), en agua desionizada + 100 mg de HCO₃⁻ y en efluente de MBR de EDAR urbana.

En el caso de pirimetanil el comportamiento difiere de los anteriores. En presencia de otros componentes del agua la velocidad de degradación y de mineralización se ralentiza con respecto a la degradación en agua desionizada ultrapura. Lo más destacable es la ralentización en el agua depurada de EDAR. La velocidad de degradación pasa de un 8,91 a $1,93 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ y por su parte el porcentaje de mineralización desciende de un 39 a un 13%.

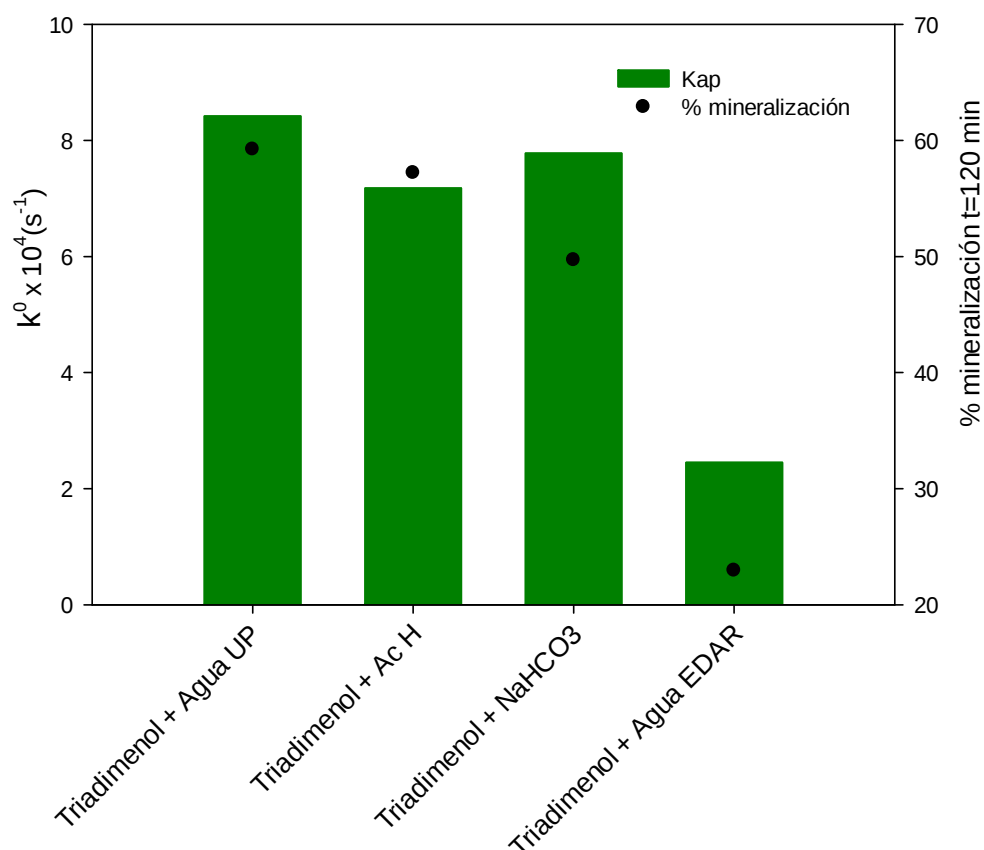


Figura 6.37. Constantes aparentes de degradación de 0.27 mM de triadimenol en agua desionizada (UP), en agua desionizada + 10 mg·L⁻¹ de ácidos húmicos (AcH), en agua desionizada + 100 mg de HCO₃⁻ y en efluente de MBR de EDAR urbana. pH=8

La reducción de la velocidad de degradación de triadimenol en presencia de componentes del agua es bastante similar a la producida en el caso de pirimetanil, pasando de un 8,42 a un 2,45 x 10⁻⁴ s⁻¹. Sin embargo la presencia de ácidos húmicos parece no afectar a la mineralización de este compuesto y si los componentes orgánicos presentes en el agua residual, pasando el porcentaje de mineralización en este caso de un 59 a un 23 %.

Dado que la velocidad de degradación de los compuestos se ralentiza mucho en agua depurada procedente de una depuradora de aguas residuales urbanas, se realizó un estudio partiendo de una concentración más pequeña, 1 mg·L⁻¹ de cada uno de los compuestos a pH 8 en agua desionizada y tras la adición de esa misma cantidad de

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

contaminantes al agua depurada, con el objeto de estudiar el efecto en condiciones más parecidas a la realidad. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

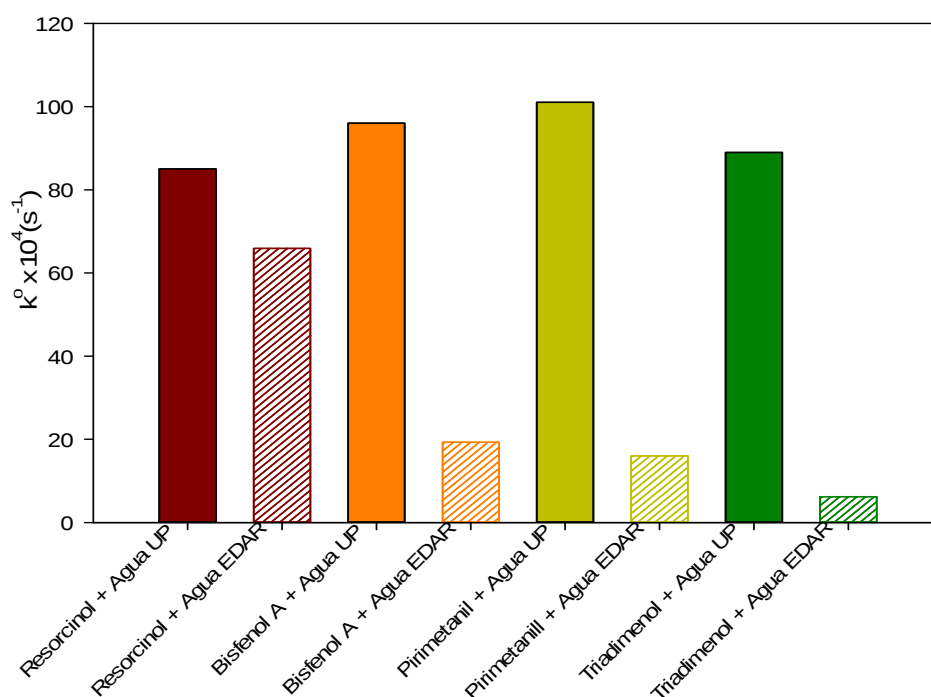


Figura 6.38. Constantes aparentes de degradación de 1 mg de cada uno de los compuestos en agua desionizada (UP) pH=8 y en efluente de MBR de EDAR urbana.

A esta concentración también se encontraron diferentes resultados con el resorcinol. Para este compuesto la ralentización de la velocidad de degradación a esta concentración es incluso menor que a 30 mg·L⁻¹ como puede verse en la Tabla 6.12. Sin embargo para los otros tres compuestos la ralentización a la concentración de 1 mg L⁻¹ es incluso mayor, disminuyendo en el caso de triadimenol de 89 a 6.2 x 10⁻⁴ s⁻¹.

Tabla 6.11. Relación entre las k_0 en agua ultrapura y en agua procedente de EDAR urbana a concentración inicial de 1 mg L⁻¹ y de 0,27 mM de los cuatro compuestos estudiados.

Compuesto	Relación $K^0(UP)/K^0(MBR)$ Concentración inicial 1 mg·L ⁻¹	Relación $K^0(UP)/K^0(MBR)$ Concentración inicial 0.27 mM
Resorcinol	1,28	1,41
Bisfenol A	5,0	2,75
Pirimetanil	6,31	4,64
Triadimenol	14,35	3,44

Choi *et al.* (2014) estudiaron el efecto sobre la velocidad de degradación de seis fármacos a una concentración de $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua desionizada y en aguas de diferentes depuradoras de aguas residuales urbanas, observando una elevada disminución en la velocidad de degradación de estos compuestos en las aguas depuradas. En el caso del analgésico acetaminofeno (PM=151 uma) los resultados con el agua de la depuradora con características parecidas a la utilizada en esta tesis doctoral la velocidad de degradación paso de 183 a $41\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Para el caso del β -bloqueante propanolol (PM=259 uma) la disminución fue todavía más significativa pasando de un 1416 a $33\cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Por lo que a medida que la concentración de contaminante disminuye, aumenta su ralentización de la velocidad de degradación en aguas con presencia de materia orgánica aunque sea por debajo de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

6.5 Evaluación de la toxicidad del proceso fotocatalítico.

A continuación se ha estudiado la evolución de la toxicidad sobre la bacteria marina *Vibrio fischeri* del tratamiento fotocatalítico de los disruptores endocrinos estudiados en este capítulo. Se ha comparado gráficamente la evolución de la degradación fotocatalítica de cada uno de los compuestos con la evolución tanto de la mineralización del compuesto como de la toxicidad, por inhibición del crecimiento de una población de esta bacteria con respecto a un blanco sin presencia de contaminantes. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras presentadas a continuación.

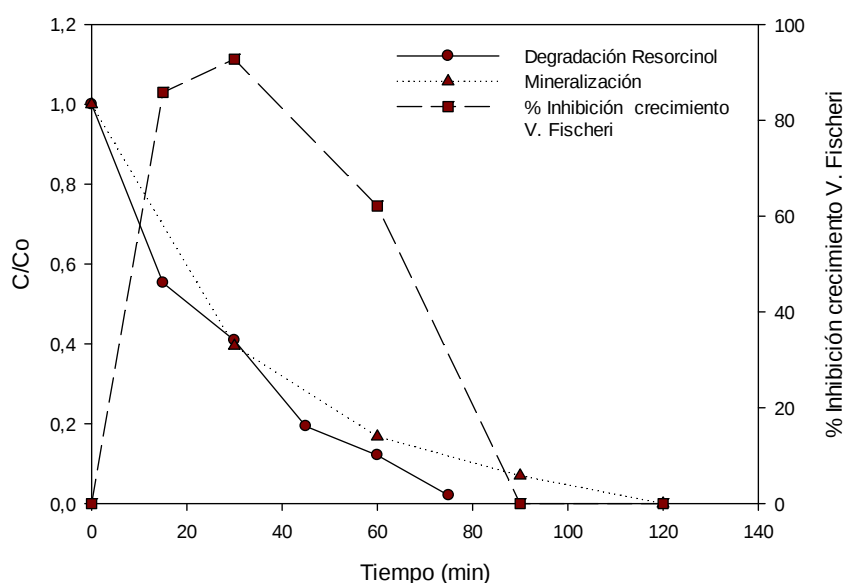


Figura 6.39. Evolución de la concentración de resorcinol, de la mineralización y de la inhibición del crecimiento de *Vibrio fischeri* en función del tiempo de reacción.

En el caso del resorcinol, los intermedios generados son más tóxicos que el resorcinol. *Martínez et al. (2000)* publicaron que mientras que el resorcinol no presentaba mutagénesis oxidativa sobre la bacteria *Escherichia coli* IC203, el pirogallol (1,2,3-bencenotriol) si se comportaba como una molécula capaz de inducir mutagénesis en este tipo de células. En la gráfica se observa que es agua contaminado con $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de resorcinol no deja de ser tóxico hasta que no se alcanza una mineralización del 91%, tras 90 minutos de tratamiento fotocatalítico en las condiciones del ensayo. Sin embargo, en el caso del bisfenol A la evolución de la toxicidad sobre *Vibrio Fischeri* coincide con la desaparición del compuesto parental. De hecho, se produce a los 90 minutos de reacción donde la mineralización sólo ha alcanzado un 69%. *Kondrakov et al. (2014)* encontraron que la degradación fotocatalítica de BPA utilizando P25 y luz UV 254 formaba BPA 3,4-quinona, un compuesto mutagénico. Por el contrario los intermedios hidroxilados son menos estrogénicos que el compuesto parental (*Kitamura et al. (2005)*). *Mboula et al. (2013)* estudiaron la evolución del efecto estrogénico tras el tratamiento fotocatalítico de $900 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Bisfenol A utilizando un simulador de luz solar y observaron que a medida que se degradaba el bisfenol A inicial disminuía la capacidad estrogénica de la muestra.

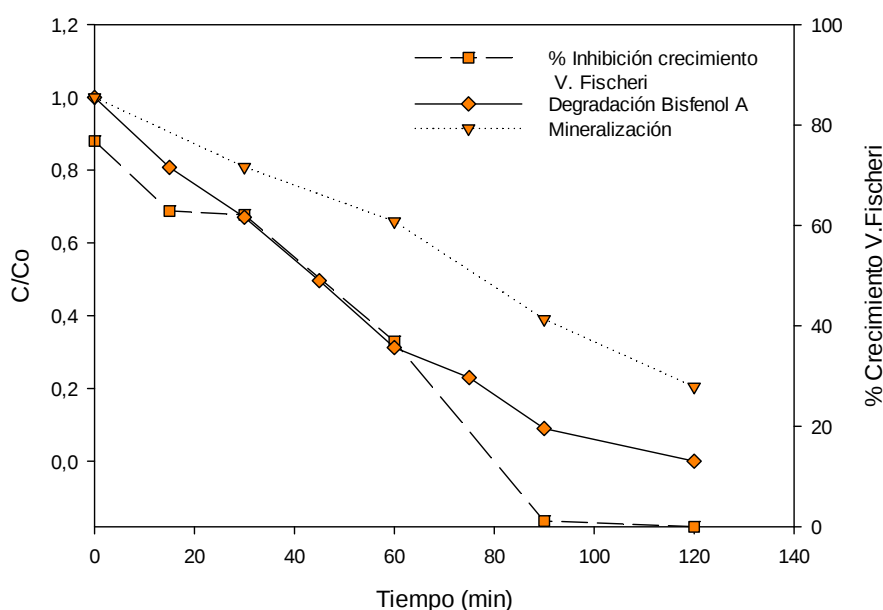


Figura 6.40. Evolución de la concentración de bisfenol A, de la mineralización y de la inhibición del crecimiento de *Vibrio fischeri* en función del tiempo de reacción.

En el caso de los dos pesticidas también se produce un aumento de la toxicidad con respecto a los 30 mg l⁻¹ iniciales de cada uno de los pesticidas. En el caso de pirimetanil, la inhibición sobre el crecimiento de la bacteria pasa de un 31% antes del tratamiento fotocatalítica a un 85% tras los primeros 15 minutos de reacción. A los 60 minutos de reacción cuando la concentración de pirimetanil está por debajo del límite de detección del equipo que es 200 µg·L⁻¹, la inhibición sobre el crecimiento de la bacteria sigue siendo de un 69.6%. La mineralización a este tiempo es de tan solo un 39% con respecto al carbono inicial. Posteriormente la toxicidad se reduce a los 90 minutos de reacción, llegando a no ser tóxica la disolución tras 120 minutos de reacción a pesar de que todavía queda remanente en la disolución un 37.7% del carbono orgánico inicial. Por tanto, parece que los intermedios generados inicialmente son más tóxicos que el propio pirimetanil y que los intermedios generados posteriormente resultan ser menos tóxicos. Sin embargo, *Agüera et al. (2000)* no observaron un aumento de la toxicidad de los intermedios de degradación con respecto a la inicial de este compuesto, a pesar que utilizaron una disolución inicial de 48 mg·L⁻¹ de pirimetanil.

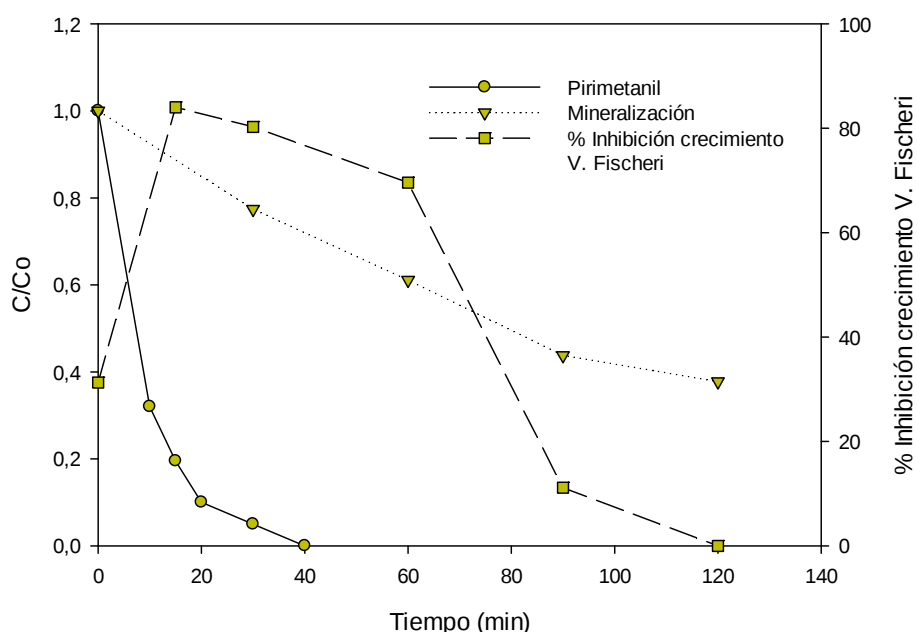


Figura 6.41. Evolución de la concentración de pirimetanil, de la mineralización y de la inhibición del crecimiento de *Vibrio fischeri* en función del tiempo de reacción.

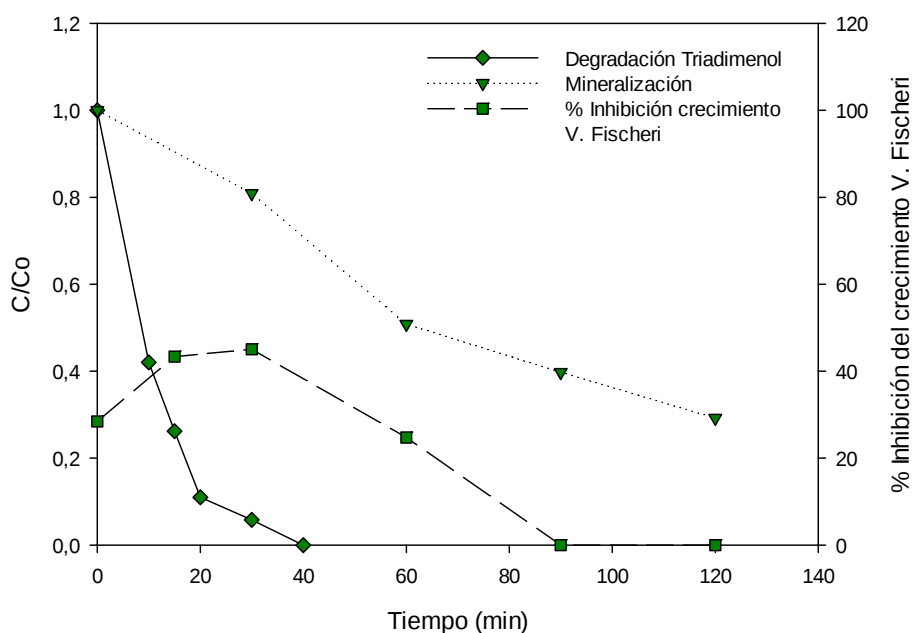


Figura 6.42. Evolución de la concentración de triadimenol, de la mineralización y de la inhibición del crecimiento de *Vibrio fischeri* en función del tiempo de reacción.

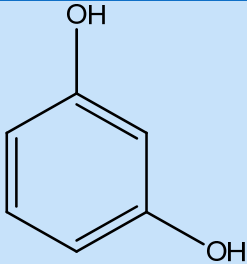
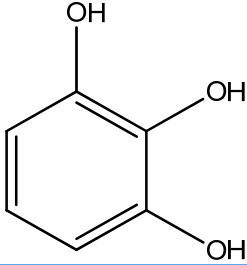
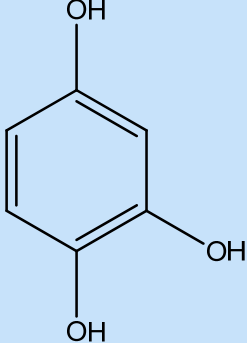
En el caso de triadimenol el aumento de la toxicidad con respecto al pesticida inicial ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) es poco significativa. A partir de 60 minutos la toxicidad disminuye siendo no tóxico en los tiempos 90 y 120 minutos de degradación. Por lo que los intermedios de este compuesto parecen ser menos tóxicos para la bacteria que los de pirimetanil.

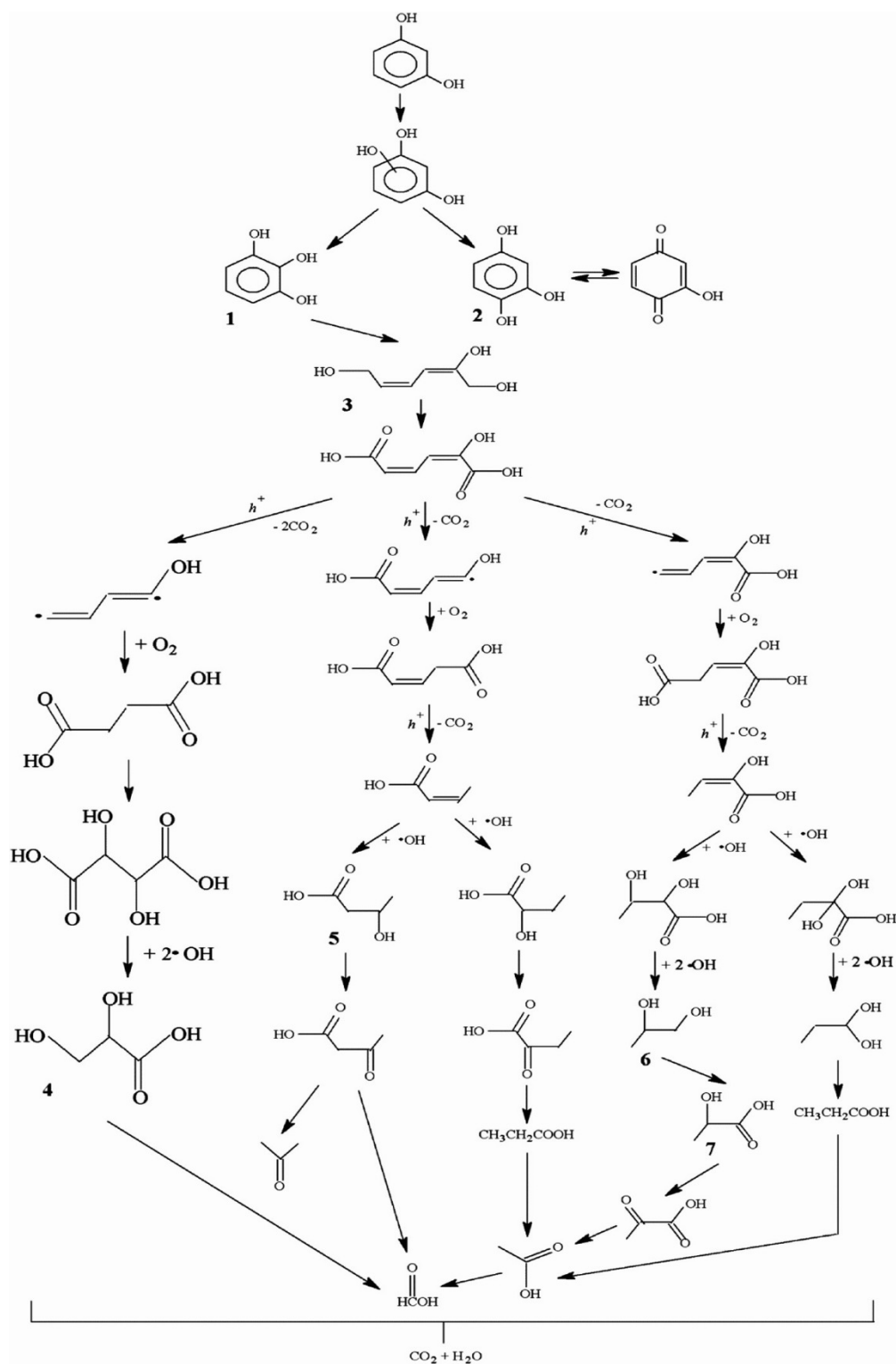
6.6 Identificación de intermedios de degradación.

En esta tesis doctoral se han identificado los intermedios formados en las primeras etapas de degradación de los compuestos estudiados. Los intermedios generados en etapas más avanzadas se han recogido de la bibliografía existente. Durante la degradación fotocatalítica del resorcinol se forman numerosos intermedios. Inicialmente se determinaron dos compuestos trihidroxilados mediante HPLC con detector de UV, el 1,2,3-trihidroxibenceno (pirogalol) y el 1,2,4-trihidroxibenceno. *Lam et al. (2013)* detectaron posteriormente el 2,4-hexadien-1,3,6-triol por GC/MS así como

ácido hidroxiláctico, 1,2-propanodiol y ácido láctico. El esquema propuesto por estos autores de la ruta de degradación de este compuesto y sus intermedios se presenta en el Esquema 6.4 . *Duczmal and Sobczynski (1999)* adicionalmente identificaron etanodial y anhídrido butírico como intermedios.

Tabla 6.12. Intermedios de resorcinol determinados mediante HPLC y detector de UV.

Compuesto	Estructura	t _R (min)
Resorcinol		8,4
1,2,3-trihidroxibenceno		4,4
1,2,4-trihidroxibenceno		3,5

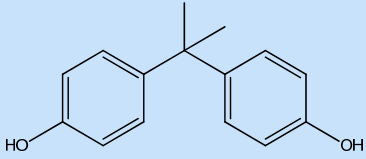
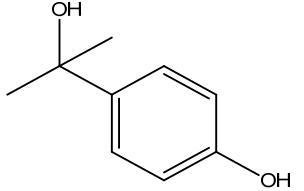
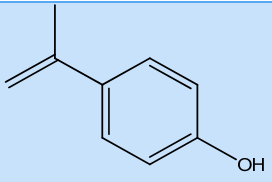
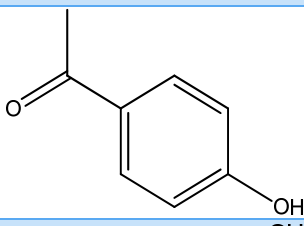
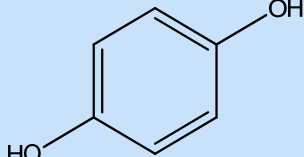


Esquema 6.4. Mecanismo de degradación propuesto por *Lam et al. (2013)* del resorcinol mediante fotocatalisis con TiO_2 .

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

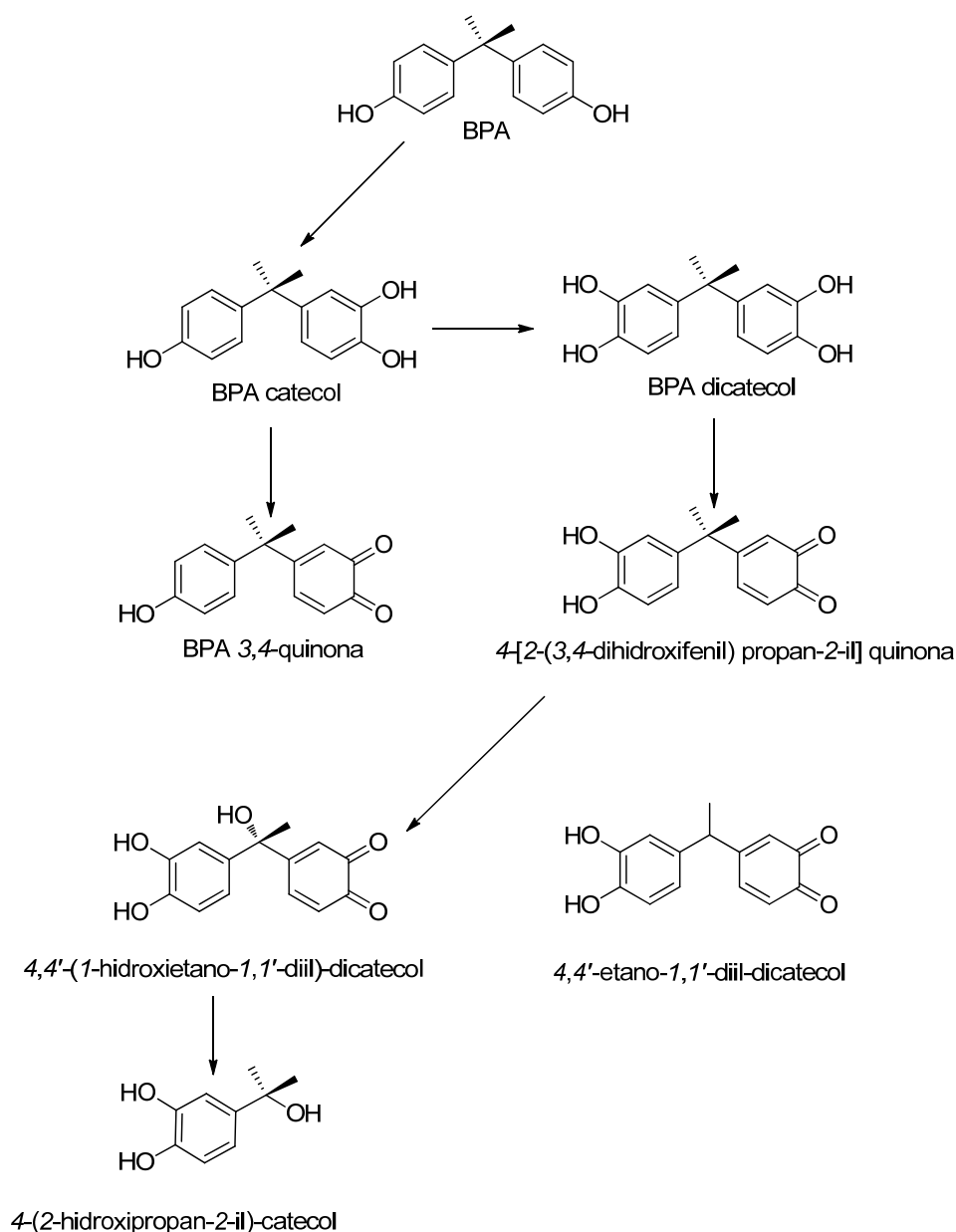
En el caso de bisfenol A en la Tabla 6.14 han sido identificados cuatro compuestos tras una extracción mediante SPME y un posterior análisis mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. Los compuestos intermedios detectados son producto de la ruptura de la molécula.

Tabla 6.13. Intermedios de bisfenol A determinados mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. La detección dese ha realizado mediante derivatización con TMS.

Compuesto	Estructura molecular	Principales abundancia	iones (m/z)	%	Método analítico
Bisfenol A (228)		228(100)	200(88)	198(31)	SPME-GC-MS
4-hydroxyphenyl-2-propanol (152)		152	109 (100)	73 (25)	SPME-GC-MS
4-hydroxyfenil-2-propeno TMS(206)		206(73)	191(100)	73 (37)	TMS-SPME-GC-MS
p-hidroxiacetofenonaTMS (208)		208 (31)	193 (100)	73 (43)	TMS-SPME-GC-MS
Hidroquinona-2TMS (254)		254(57)	239(100)	112(25)	SPME-GC-MS

Los intermedios encontrados son los mismos que han sido previamente publicados por Mboula *et al.* (2013). Además, Ohko *et al.* (2001) y Chiang *et al.* (2004) identificaron también el ácido 3-(4-hidroxifenil)-3-metil-2-oxobutanoico como

intermedio. *Fukahori et al. (2003)* también detectaron *p*-hidroxibenzaldehído mediante CG-MS tras derivatización con TMS. *Nomiyama et al. (2007)* y *Kondrakov et al. (2014)* a su vez identificaron un intermedio hidroxilado previo a la ruptura del anillo bencénico que da lugar al ácido 3-(4-hidroxifenil)-3-metil-2-oxobutanoico. Estos últimos autores, además identificaron una serie de quinonas más genotóxicas que el Bisfenol A utilizando luz UVC como fuente de luz. Estas quinonas se producen después de la formación de los correspondientes catecolatos. En el Esquema 6.5 puede verse todos los intermedios identificados en ese trabajo.

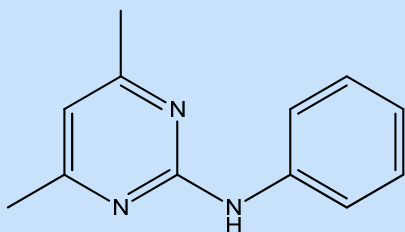
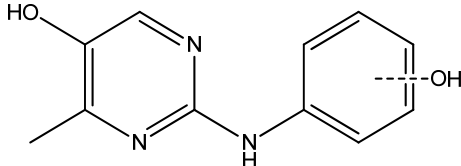
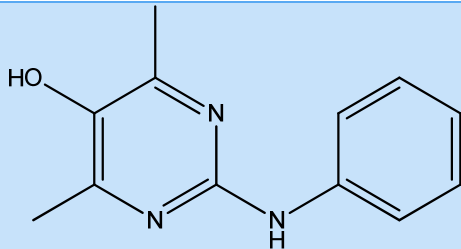
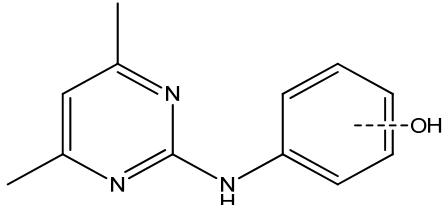
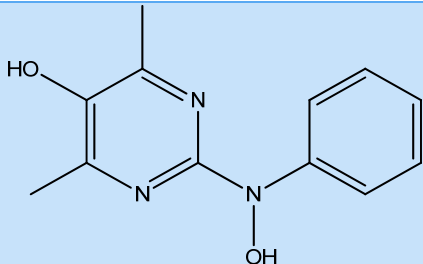


Esquema 6.5. Intermedios de degradación mediante fotocatalisis con TiO_2 identificados en el trabajo de Nomiyana et al (2007).

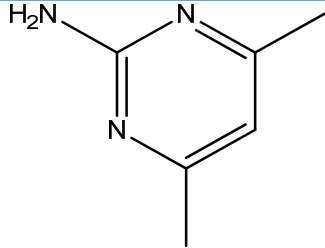
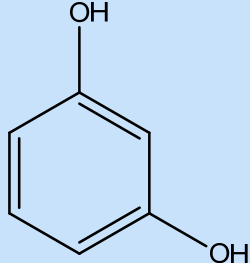
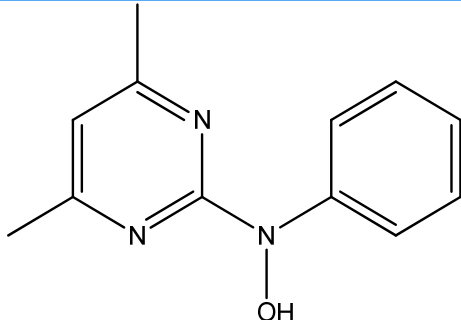
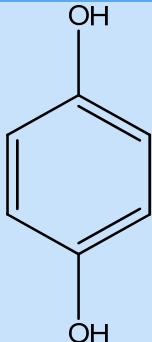
CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

A continuación, se detallan los intermedios de pirimetanil detectados mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Se identificaron tres intermedios hidroxilados y dos intermedios dihidroxilados. La posición del grupo hidroxilo fue determinada por interpretación de los fragmentos en los que se rompe cada uno de los compuestos detectados. En algunos casos la posición exacta del grupo hidroxilo no ha podido ser determinada. Los intermedios 1, 6 y 8 fueron identificados con la biblioteca de espectros de referencia NIST v.2.1.

Tabla 6.14. Intermedios de pirimetanil identificados mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Compuesto	Estructura molecular	Principales abundancia	iones (m/z)	%	Método analítico
Pirimetanil (199)		199(100)	200(88)	198(31)	SPME-GC-MS
I1 231		232(100)	233(55)	77(23)	SPME-GC-MS
I2 215		216(100)	198(26)	200 (25)	SPME-GC-MS
I3 215		214(100)	215 (94)	104 (21)	SPME-GC-MS
I4 231		214(100)	231(60)	42(20)	SPME-GC-MS

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

I5 123		123(100)	96(35)	67 (17)	SPE-GC-MS
I6 110		109(100)	97 (63)	67 (15)	SPE-GC-MS
I7 215		198(100)	215 (59)	199 (9)	SPE-GC-MS
I8 110		110 (100)	81 (54)	53(12)	SPE-GC-MS

Agüera et al. (2000) también identificaron, a parte de los anteriormente mencionados, los derivados arílicos y los derivados alifáticos mostrados en la Figura 6.40.

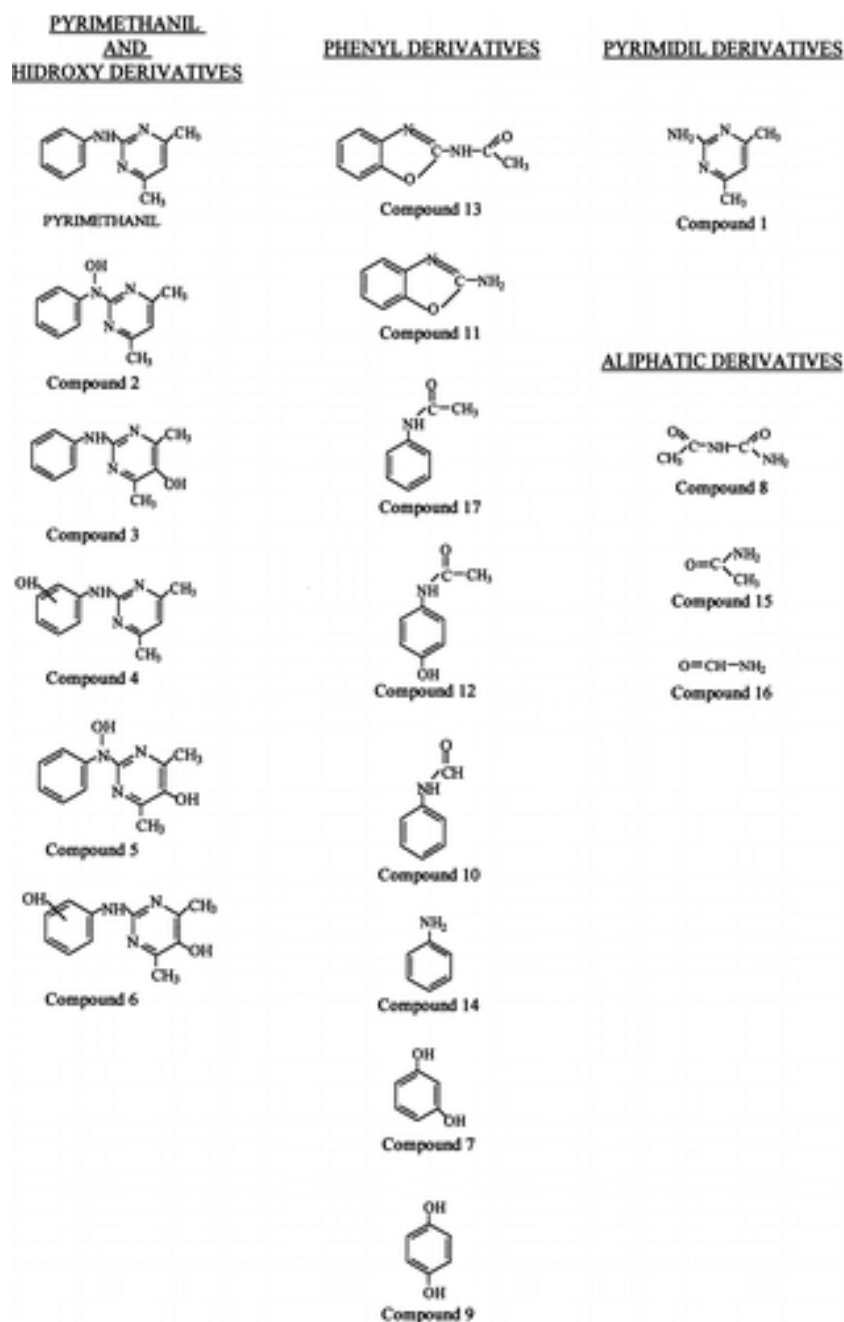


Figura 6.43. Intermedios del pirimetanil identificados en el trabajo de Agüera et al. (2000).

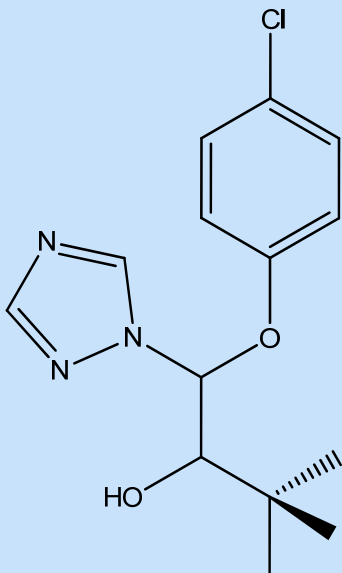
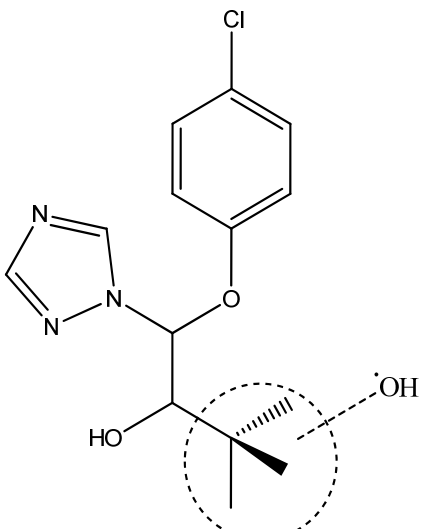
Algunos de estos compuestos como el C-11 y C-13 muestran estructuras cíclicas, comunes en compuestos con anillos bencénicos sustituidos *Symeonidis et al. (2013)* *Hakki et al. (2013)*, los cuales aparecen debido al ataque de los radicales OH en la

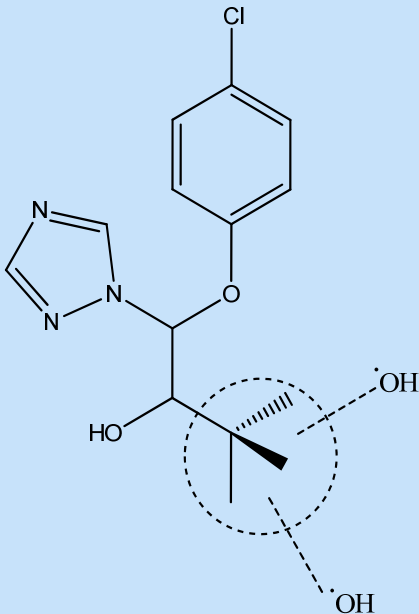
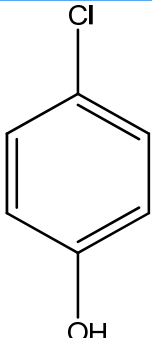
CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

posición 2 con respecto al enlace C-N y posterior ciclación de la cadena lateral, según postulan Agüera et al. (2000).

Finalmente, se describen en la Tabla 6.16 los intermedios detectados en la degradación de triadimenol.

Tabla 6.15. Intermedios de triadimenol identificados mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas o mediante cromatografía líquida y espectrometría de masas.

Compuesto	Estructura molecular	Principales abundancia	iones	(m/z)	%	Método de análisis
Triadimenol (296)		208(100)	296(10)	113(25)		GC-MS
II (313)		232(100)	233(55)	77(23)		LC-MS

I2(328)		216(100)	198(26)	200 (25)	LC-MS
4-clorofenol (128)		128(100)	100 (34)	65 (73)	SPME-GC-MS

Los intermedios hidroxilados se han analizado por cromatografía líquida y espectrometría de masas. La posición exacta de los grupos hidroxílicos no ha podido ser determinada. Sin embargo debido a la identificación mediante cromatografía de gases el intermedio p-clorofenol, se puede elucidar que los grupos OH se encuentran en la cadena alifática o en el grupo triazol. No se ha encontrado ninguna referencia que estudie también los intermedios obtenidos tras la degradación fotocatalítica de este compuesto.

6.7 Comparativa de la fotoactividad de p25 y EST-1023t.

En el capítulo 4 de esta tesis doctoral se había visto como las características estructurales del catalizador EST-TiO₂ parecen ser apropiadas para la eliminación de sustratos orgánicos cuyo mecanismo de degradación no tiene porqué implicar la

adsorción sobre la superficie del catalizador como es el caso de fenol. A continuación se ha estudiado la eficacia de este catalizador en la degradación y mineralización de aguas que contengan los disruptores endocrinos estudiados en este capítulo. En las figuras posteriores se ha representado la fotoactividad de este material, comparándola con el comercial anteriormente estudiado P25, en la degradación de los cuatro compuestos. En la Figura 6.44 se muestran los perfiles de concentración remanente de resorcinol en relación a la inicial tanto del compuesto como del carbono orgánico en función del tiempo de iluminación.

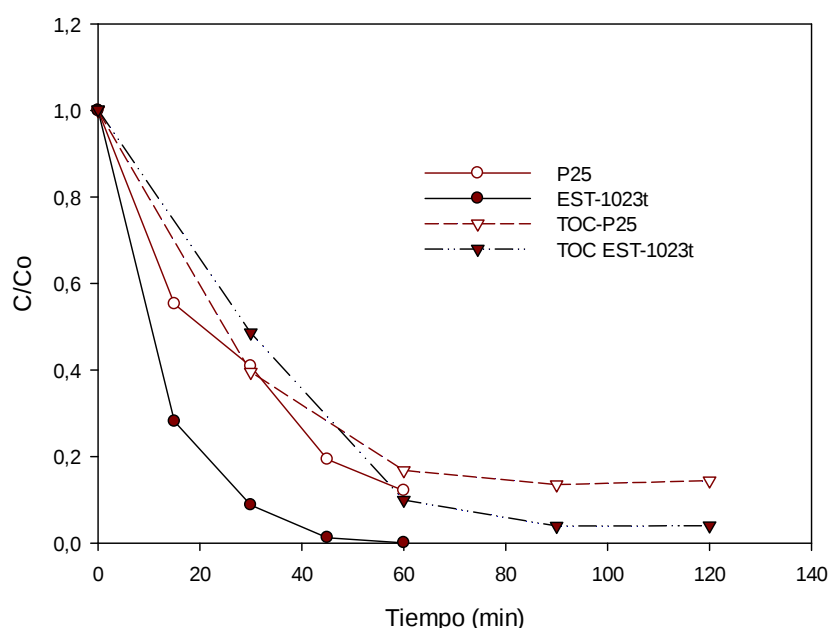


Figura 6.44. Comparativa de la evolución de la concentración de resorcinol y de la mineralización del carbono orgánico, utilizando P25 y EST-TiO₂ como catalizadores, en función del tiempo de reacción.

En el caso de resorcinol el perfil de la evolución de la concentración con respecto al tiempo responde a una cinética de primer orden tanto en la degradación como en la mineralización del compuesto con los dos catalizadores. El catalizador sintetizado EST resultó ser más eficiente tanto en la degradación como en la mineralización de 0,27 mM de resorcinol.

A continuación, en la Figura 6.45 se muestran los resultados obtenidos para el bisfenol A

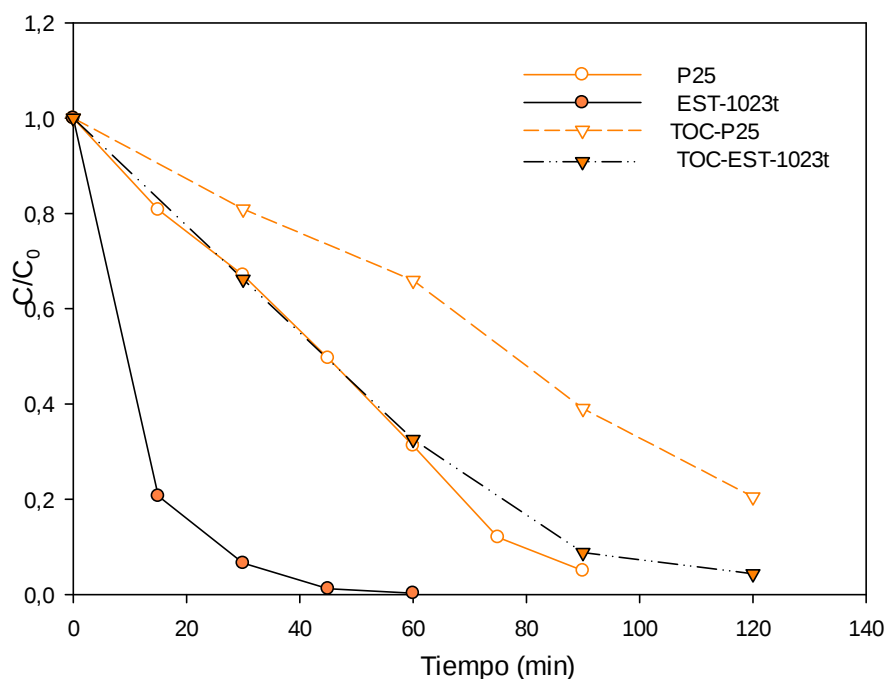


Figura 6.45. Comparativa de la evolución de la concentración de bisfenol A y de la mineralización del carbono orgánico, utilizando P25 y EST-TiO₂ como catalizadores, en función del tiempo de reacción.

La cinética de eliminación del compuesto es de primer orden aparente para los dos fotocatalizadores. Sin embargo en el caso de la degradación del compuesto orgánico la cinética utilizando en comercial P25 se ajusta más a una de orden 0 ($r^2=0,993$) que a una cinética de orden 1 ($r^2= 0,935$).

Posteriormente se comparó la fotoactividad de los dos materiales en la eliminación y mineralización de los dos pesticidas como se representa en la Figura 6.46 y en la Figura 6.47:

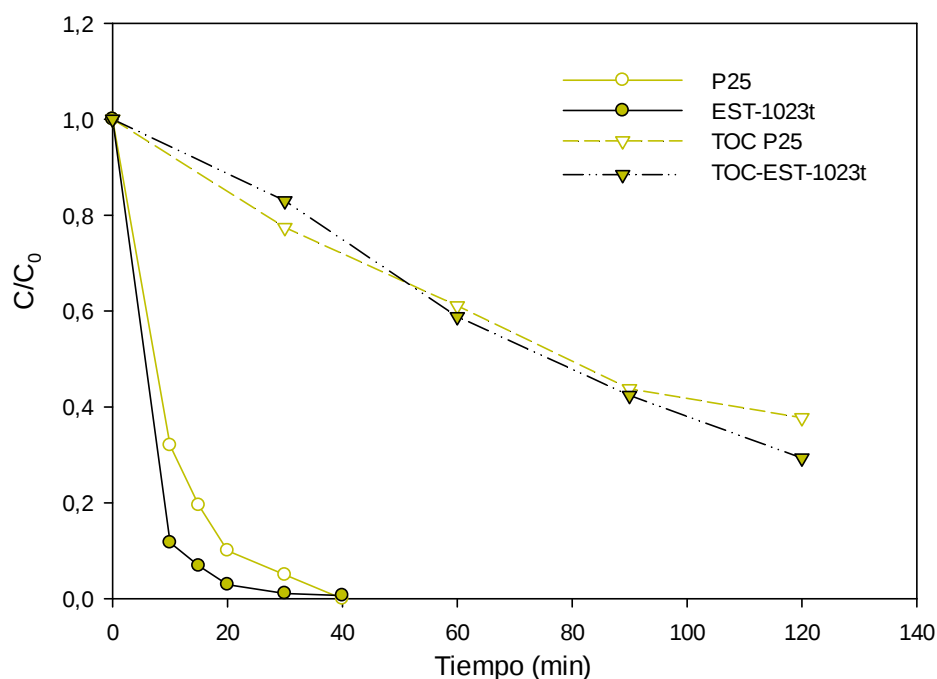


Figura 6.46. Comparativa de la evolución de la concentración de pirimetanil y de la mineralización del carbono orgánico, utilizando P25 y EST-1023t como catalizadores, en función del tiempo de reacción

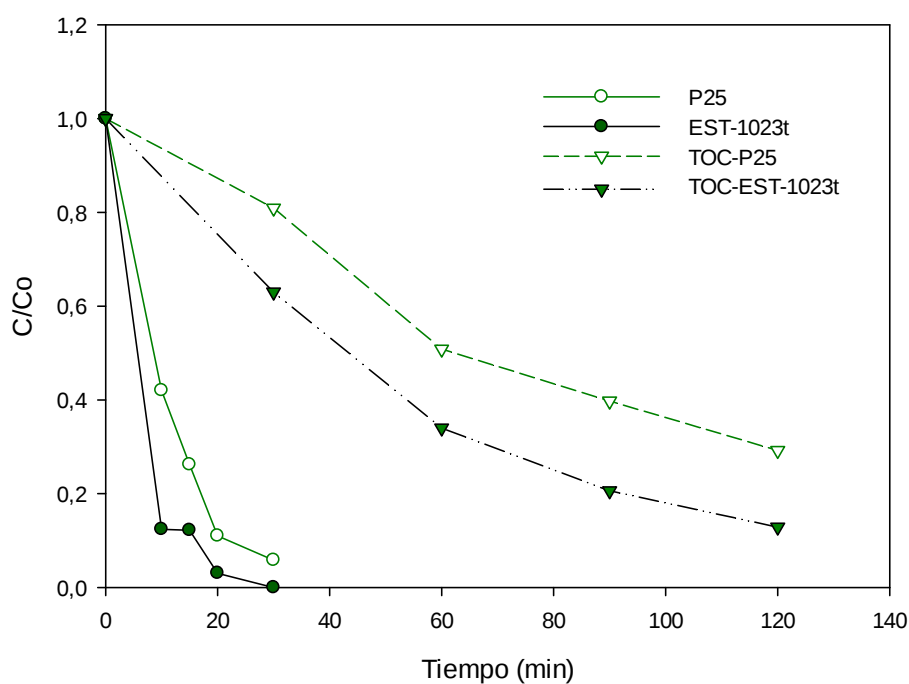


Figura 6.47. Comparativa de la evolución de la concentración de triadimenol y de la mineralización del carbono orgánico, utilizando P25 y EST-1023-t como catalizadores, en función del tiempo de reacción.

En la mineralización de pirimetanil tanto el P25 como el EST-1023t los datos obtenidos se ajustan mejor a una cinética de orden 0. Sin embargo en el caso de triadimenol tanto la degradación como la mineralización se ajustan a cinéticas de orden uno aparente.

Los resultados muestran que la eficacia de EST-1023t es superior tanto en la eliminación como en la mineralización fotocatalítica de los cuatro compuestos estudiados. Sin embargo, cabe destacar que a medida que la degradación de los compuestos es más lenta la mayor fotoactividad del EST-1023t es más notable, obteniéndose una mejora de la fotoactividad en el siguiente orden bisfenol A > resorcinol > triadimenol > pirimetanil. En cuanto a la mineralización, sin embargo, las diferencias en la mineralización de triadimenol son mayores que las observadas en el caso del resorcinol, siendo el orden de incremento de la velocidad de mineralización cuando se utilizó el catalizador sintetizado en esta tesis doctoral, bisfenol A > triadimenol > resorcinol > pirimetanil. En el caso del bisfenol A, las diferencias en las velocidades aparentes de degradación y de mineralización utilizando ambos catalizadores son muy significativas, pasando las constantes cinéticas de degradación y de mineralización de $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $2,17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, utilizando P25 a $16,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $4,81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, utilizando el EST-1023t. Por lo tanto, al igual que pasaba en el capítulo anterior con los sustratos estudiados, cuanto menor es la adsorción del contaminante sobre la superficie del TiO_2 mejor es el comportamiento de este material sintetizado en esta tesis doctoral. Aun así, este catalizador que presenta un elevado tamaño de partícula y una proporción de anatasa-rutilo de 86-14% resultó ser mejor material fotocatalítico que el P25 fenoles y los pesticidas estudiados en este capítulo.

6.8 Comparación de resultados y conclusiones

A partir de los estudios FTIR (sección 6.2.3) se ha deducido que el resorcinol se adsorbe en centros superficiales donde existen oxígenos puentes y centros ácidos de Brönsted distribuidos de tal forma que permitan la interacción simultánea de los grupos hidroxilos del anillo aromático. Sin embargo, tanto el pirimetanil como el triadimenol parecen adsorberse en centros ácidos de Lewis en los que los oxígenos puentes próximos no se encuentran protonados.

La superficie del TiO_2 se encuentra hidratada y la adsorción de estas moléculas compite con el agua por los centros de adsorción. Sólo cuando la intensidad de la interacción del compuesto en estudio sea mayor que la del agua se producirá adsorción. Los estudios de caracterización de las cargas superficiales indicados en la sección 6.2.3 han puesto de manifiesto la presencia de altas cargas negativas concentrada en determinados puntos del pirimetanil y triadimenol. Estos centros parecen ser los responsables del desplazamiento del agua adsorbida en los centros ácidos de Lewis y dar lugar a la interacción propuesta. En cambio, en el resorcinol y en mayor medida en el bisfenol A los grupos funcionales presentes no son capaces de desplazar el agua y/o protones superficiales. De hecho, los estudios de adsorción realizados en el entorno de pH 3 a 9 han mostrado como la adsorción del triadimenol y pirimetanil es prácticamente independiente del valor de este parámetro. En cambio, se ha observado que una alta protonación de la superficie disminuye la adsorción del resorcinol, lo cual está de acuerdo con el esquema propuesto, dado que se producirían procesos de repulsión.

Por tanto a partir de estos resultados se puede concluir que:

- 1. El pirimetanil y triadimenol se adsorben desplazando las moléculas de agua presentes en la superficie del catalizador en cambio el resorcinol y en mayor medida el bisfenol A presenta baja capacidad para desplazar la molécula de agua superficial y adsorberse.**

Las velocidades de degradación de las cuatro moléculas estudiadas están directamente relacionadas con la adsorción. Así, aquellas moléculas cuya adsorción es mayor, pirimetanil y triadimenol, la velocidad de degradación también lo es y aumenta con la concentración de las moléculas. Por su parte, en la molécula en la que la adsorción es escasa, bisfenol A, la velocidad de degradación también es menor e independiente de la concentración.

Los estudios realizados con H_2O_2 han mostrado también que su efecto es positivo en aquellas moléculas cuya adsorción es menor o muy baja, resorcinol y bisfenol A. En cambio, en aquellas moléculas cuya adsorción es importante, triadimenol y pirimetanil, su efecto es nulo o incluso negativo a altas concentraciones del oxidante. Un comportamiento similar se observa con la presencia o ausencia de oxígeno.

En cuanto al mecanismo fotocatalítico inicial de degradación, los estudios realizados con diferentes aceptores de electrones no han mostrado ningún cambio en la velocidad de degradación del pirimetanil. En cambio, en las otras moléculas sí se han observado modificaciones en función del aditivo utilizado como aceptor de electrones. Los espectros de los catalizadores después de la interacción de la molécula con el P25 han mostrado un aumento de la posición de la línea base que se atribuye a la formación de niveles trampa de electrones sobretodo con el pirimetanil. Estos niveles trampa pueden estar capturando los electrones fotogenerado facilitando de esta forma la reacción en ausencia de oxígeno.

Por tanto a partir de estos resultados se puede concluir que:

- 2. La interacción del pirimetanil y triadimenol con la superficie del catalizador pueden estar modificando las propiedades fotocatalíticas del P25 dando lugar a una mayor velocidad de degradación.**

En todos los fungicidas estudiados en este capítulo se ha observado que la velocidad de degradación disminuye cuando se utiliza agua procedente de la EDAR. Esta disminución de la velocidad es significativa en el pirimetanil, triadimenol y bisfenol A. En cambio en el resorcinol la disminución no es tan drástica.

Por tanto a partir de estos resultados se puede concluir que:

- 3. El efecto negativo de los componentes presentes en el agua procedente de la EDAR es mayor en la degradación de aquellos compuestos cuya velocidad de degradación es mayor en agua destilada.**

Otro aspecto que se ha abordado en este capítulo es la detoxificación de las aguas contaminadas por estos fungicidas. Se ha observado que en la degradación fotocatalítica del resorcinol, pirimetanil y triadimenol se generan intermedios más tóxicos que el compuesto parental.

Por tanto a partir de estos resultados se puede concluir que:

- 4. Para eliminar la toxicidad de las muestras estudiadas es necesario en el peor de los casos reducir la concentración de materia orgánica en más del 80 %.**

Por último, los estudios comparativos realizados con los catalizadores P25 y EST-1023t han mostrado que el segundo es significativamente más efectivo en la degradación y mineralización del resorcinol y bisfenol A. En cambio la velocidad de degradación del triadimenol y pirimetanil con el EST-1023t es sólo ligeramente superior a la del P25.

Por tanto a partir de estos resultados se puede concluir que:

- 5. El catalizador EST-1023t tiene significativas mayores velocidades de degradación con aquellos compuestos que se adsorben menos.**

6.9 Referencias

Abnormalities of Sexual Development in Male Rats with in Utero and Lactational Exposure to the Antiandrogenic Plasticizer Di(2-ethylhexyl) Phthalate. *Environmental Health Perspectives* 109:229-237.

Agüera, A., Almansa, E., Tejedor, A., Fernández-Alba, A. R., Malato, S., Maldonado, M. I. 2000. Photocatalytic pilot scale degradation study of pyrimethanil and of its main degradation products in waters by means of solid-phase extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Environmental Science and Technology* 34 (8), 1563-1571.

Akhtar, N, SA Kayani, MM Ahmad, and M Shahab.1996. Insecticide-induced changes in secretory activity of the thyroid gland in Rats. *Journal of Applied Toxicology* 16(5):397-400.

Andersen, HR, B Halling-Sørensen, KO Kusk. 1999. A parameter for detecting estrogenic exposure in the copepod *Acartia tonsa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44:56-61.

Arnold, SF, PM Vonier, BM Collins,DM Klotz, LJ Guillette Jr,and JA McLachlan.1997. In vitro synergistic interaction of alligator and human estrogen receptors with combinations of environmental chemicals. *Environmental Health Perspectives* 105(Suppl 3):615-618.

Bahn, AK, et al.1980. *New England Journal of Medicine* 302:31-33.

Bahnemann, D. (1999) Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters. In: Pierre Boule (Ed.), *Environmental Photochemistry*, Springer, 285-351.

Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M. M. 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today* 124 (3–4), 133-148.

Bear, AP, et al.1999. Thyroid function and effects on reproduction in ewes exposed to the organochlorine pesticides lindane or pentachlorophenol (PCP) from conception. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 58(8):509-30.

Behar, D. and Rabani, J. 2001. Laser photolysis of TiO₂ layers in the presence of aqueous iodide. *Journal of Physical Chemistry B* 105 (27), 6324-6329.

Benhamed, M. 1996. Report INSERM Unite 407/96001 Lyon, of October 21, 1996. Unpublished. Ownership: Rhone-Poulenc Agro.

Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (1), 102-116.

Biedrzycki, J., Livraghi, S., Giamello, E., Agnoli, S., Granozzi, G. 2014. Fluorine- and niobium-doped TiO₂: Chemical and spectroscopic properties of polycrystalline n-type-doped anatase. *Journal of Physical Chemistry C* 118 (16), 8462-8473.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

- Brittebo, EB, B Kowalski, and I Brand. 1987. Binding of the aliphatic halides 1,2-dibromoethane and chloroform in the rodent vaginal epithelium. *Pharmacol Toxicol* Apr;60(4):294-8.
- Brucker-Davis, F. 1998. Effects of environmental synthetic chemicals on thyroid function. *Thyroid* 8 (9), 827-856.
- Calza, P. and Pelizzetti, E. 2001. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. *Pure and Applied Chemistry* 73 (12), 1839-1848.
- Canle L., M., Santaballa, J. A., Vulliet, E. 2005. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 175 (2-3), 192-200.
- Carbonaro, S., Sugihara, M. N., Strathmann, T. J. 2013. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent. *Applied Catalysis B: Environmental* 129, 1-12.
- Cheek, AO, K Kow, J Chen, and JA McLachlan. 1999. Potential Mechanisms of Thyroid Disruption in Humans: Interaction of Organochlorine Compounds with Thyroid Receptor, Transthyretin, and Thyroid-binding Globulin. *Environmental Health Perspectives* 107:273-278.
- Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H., Bruning, H. 1999. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms. *Water research* 33 (3), 669-676.
- Chen, TT, et al. 1986. Effect of Arochlor 1254 and Mirex on estradiol-induced vitellogenin production in juvenile rainbow trout. *Can. J. Fish. Aquat.Sci*, 43: 169-73.
- Chen, Y., Yang, S., Wang, K., Lou, L. 2005. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (1), 47-54.
- Chernoff, N, et al. 1976. Cataractogenic properties of mirex in rats and mice with notes on kepone. *Toxicology and Applied Pharmacology* 37:1883.
- Chiang, K., Lim, T. M., Tsen, L., Lee, C. C. 2004. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂. *Applied Catalysis A: General* 261 (2), 225-237.
- Colborn, T., Vom Saal, F. S., Soto, A. M. 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental health perspectives* 101 (5), 378-384.
- Colthup, N., Daly L., Wiberley S. (1973) *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 547.
- Cornish, B. J. P. A., Lawton, L. A., Robertson, P. K. J. 2000. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (1), 59-67.
- Czili, H. and Horváth, A. 2009. Photodegradation of chloroacetic acids over bare and silver-deposited TiO₂: Identification of species attacking model compounds, a mechanistic approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (3-4), 342-348.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Da Silva, J. C. C., Reis Teodoro, J. A., De Cássia Franco Afonso, R. J., Aquino, S. F., Augusti, R. 2014. Photodegradation of bisphenol A in aqueous medium: Monitoring and identification of by-products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 28 (9), 987-994.

Danzo, B.J.1997.Environmental Xenobiotics May Disrupt Normal Endocrine Function by Interfering with the Binding of Physiological Ligands to Steroid Receptors and Binding Proteins. *Environmental Health Perspectives* 105:294-301.

Davydov, A. A. (1990) *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*. John Wiley and Sons, 243.

Dhanalakshmi, K. B., Anandan, S., Madhavan, J., Maruthamuthu, P. 2008. Photocatalytic degradation of phenol over TiO₂ powder: The influence of peroxomonosulphate and peroxodisulphate on the reaction rate. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (4), 457-463.

Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Baudin, I., Laîné, J. 2004. Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (4), 259-269.

Djellabi, R. and Ghorab, M. F. 2014. Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination and Water Treatment*.

Drosos, M., Ren, M., Frimmel, F. H. 2015. The effect of NOM to TiO₂: Interactions and photocatalytic behavior. *Applied Catalysis B: Environmental* 165, 328-334.

Duczmal, L. and Sobczynski, A. 1999. Photocatalytic water purification: Destruction of resorcinol by irradiated titania. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 66 (2), 289-295.

El-Morsi, T. M., Budakowski, W. R., Abd-El-Aziz, A. S., Friesen, K. J. 2000. Photocatalytic degradation of 1,10-dichlorodecane in aqueous suspensions of TiO₂: A reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals. *Environmental Science and Technology* 34 (6), 1018-1022.

Facemire,CF, TS Gross, and LJ Guillette Jr. 1995. Reproductive Impairment in the Florida Panther: Nature or Nurture? *Environmental Health Perspectives* 103(Suppl 4):79-86.

Fisher, JS, KJ Turner, D Brown, and RM Sharpe. 1999. Effect of Neonatal Exposure to Estrogenic Compounds on Development of the Excurrent Ducts of the Rat Testis through Puberty to Adulthood. *Environmental Health Perspectives* 107:397-405.

Franch, M. I., Ayllón, J. A., Peral, J., Domènech, X. 2002. Photocatalytic degradation of short-chain organic diacids. *Catalysis Today* 76 (2-4), 221-233.

Frontistis, Z., Daskalaki, V. M., Katsaounis, A., Poullos, I., Mantzavinos, D. 2011. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films. *Water research* 45 (9), 2996-3004.

Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H. 2003. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (3), 453-462.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Gerhard, I, et al.1999. Pentachlorophenol exposure in women with gynecological and endocrine dysfunction. *Envrion Res* 80(4):383-388.

Go, V, J Garey, MS Wolff, and BGT Pogo.1999. Estrogenic Potential of Certain Pyrethroid Compounds in the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line. *Environmental Health Perspectives* 107:173-177.

Grätzel, C. K., Jirousek, M., Grätzel, M. 1990. Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces. *Journal of Molecular Catalysis* 60 (3), 375-387.

Gray LE Jr, C Wolf, C Lambright, P Mann, M Price, RL Cooper, and J Ostby. 1999. Administration of potentially antiandrogenic pesticides (procymidone, linuron, iprodione, chlozolate, p,p'-DDE, and ketoconazole) and toxic substances (dibutyl- and diethylhexyl phthalate, PCB 169, and ethane dimethane sulphonate) during sexual differentiation produces diverse profiles of reproductive malformations in the male rat. *Toxicol Ind Health* Jan-Mar;15(1-2):94-118.

Gray, LE Jr, J Ostby, R Linder, J Goldman, G Rehnberg, and R Cooper. 1990. Carbendazim-induced alterations of reproductive development and function in the rat and hamster. *Fundam Appl Toxicol* 1990 Aug;15(2):281-97.

Guillette, LJ Jr, JW Brock, AA Rooney, and AR Woodward.1999. Serum Concentrations of Various Environmental Contaminants and Their Relationship to Sex Steroid Concentrations and Phallus Size in Juvenile American Alligators. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36:447-455
1999 by Springer-Verlag New York, Inc.

Haarstrick, A., Kut, O. M., Heinzle, E. 1996. TiO₂ -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental Science and Technology* 30 (3), 817-824.

Hakki, A., Dillert, R., Bahnemann, D. W. 2013. Factors affecting the selectivity of the photocatalytic conversion of nitroaromatic compounds over TiO₂ to valuable nitrogen-containing organic compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (8), 2992-3002.

Hanas, JS, JS Rodgers, JA Bantle, and YG Cheng. 1999. Lead Inhibition of DNA-Binding Mechanism of Cys2His2 Zinc Finger Proteins. *Molecular Pharmacology* 56(5):982-988.

Harris, CA, P Henttu, MG Parker, and JP Sumpter. 1997. The Estrogenic Activity of Phthalate Esters In Vitro. *Environmental Health Perspectives* 105:802-811.

Henderson AK. 1995. *Epidemiology* 6:544-546.

Hirakawa, T. and Nosaka, Y. 2002. Properties of O₂⁻ and OH⁻ Formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions. *Langmuir* 18 (8), 3247-3254.

Holmberg, J. P., Ahlberg, E., Bergenholtz, J., Hassellöv, M., Abbas, Z. 2013. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. *Journal of colloid and interface science* 407, 168-176.

Horiguchi T, N Takiguchi, HS Cho, M Kojima, M Kaya, H Shiraishi, M Morita, H Hirose , M Shimizu. 2000. Ovo-testis and disturbed reproductive cycle in the giant abalone, *Haliotis*

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

madaka: possible linkage with organotin contamination in a site of population decline. *Mar Environ Res* 2000 Jul-Dec;50 (1-5):223-9.

Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L., Strathmann, T. J. 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water research* 41 (12), 2612-2626.

Hurley, PM, RN Hill, and RJ Whiting. 1998. Mode of Carcinogenic Action of Pesticides Inducing Thyroid Follicular Cell Tumors in Rodents. *Environmental Health Perspectives* 106:437-445.

Ilisz, I. and Dombi, A. 1999. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution. *Applied Catalysis A: General* 180 (1-2), 35-45.

Jia, C., Wang, Y., Zhang, C., Qin, Q., Kong, S., Kouakou Yao, S. 2012. Photocatalytic degradation of bisphenol a in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental Engineering Science* 29 (7), 630-637.

Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., Sánchez Pérez, J. A. 2015. Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90 (1), 149-157.

Jobling, S, T Reynolds, R White, MG Parker, and JP Sumpter. 1995. A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including Some Phthalate Plasticizers, Are Weakly Estrogenic. *Environmental Health Perspectives* 103: 582-587.

Jorgenson, JL. 2001. Aldrin and Dieldrin: A Review of Research on Their Production, Environmental Deposition and Fate, Bioaccumulation, Toxicology, and Epidemiology in the United States. *Environmental Health Perspectives* 109(suppl 1):113-139.

Kaltreider, RC, AM Davis, JP Lariviere, and JW Hamilton. 2001. Arsenic Alters the Function of the Glucocorticoid Receptor as a Transcription Factor. *Environmental Health Perspectives* 109:245-251.

Kartal, O. E. and Turhan, G. D. 2012. Decolourization of C.I. Reactive Orange 16 via photocatalysis involving TiO₂/UV and TiO₂/UV/oxidant systems. *Desalination and Water Treatment* 48 (1-3), 199-206.

Kelce, WR, E Monosson, MP Gamesik, SC Laws, and LE Gray. 1994. Environmental Hormone Disruptors: Evidence That Vinclozolin Developmental Toxicity Is Mediated by Antiandrogenic Metabolites. *Toxicology and Applied Pharmacology* 126:276-285.

Kelce, WR. 1995. Persistent DDT metabolite p,p'-DDE is a potent androgen receptor antagonist. *Nature* 375 (6532):581-5.

Kitamura, S., Suzuki, T., Sanoh, S., Kohta, R., Jinno, N., Sugihara, K., Yoshihara, S., Fujimoto, N., Watanabe, H., Ohta, S. 2005. Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds. *Toxicological Sciences* 84 (2), 249-259.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Klotz, DM, SF Arnold, JA McLachlan. 1997. Inhibition of 17 beta-estradiol and progesterone activity in human breast and endometrial cancer cells by carbamate insecticides. *Life Sci* 60(17):1467-75.

Kondrakov, A. O., Ignatev, A. N., Frimmel, F. H., Bräse, S., Horn, H., Revelsky, A. I. 2014. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental* 160–161 (0), 106–114.

Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A. 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (4), 319–335.

Korach, KS, P Sarver, K Chae, JA McLachlan, and JD McKinney. 1988. Estrogen receptor-binding activity of polychlorinated hydroxybiphenyls: conformationally restricted structural probes. *Molecular Pharmacology* 33: 120–126.

Krishnan, V, and S Safe. 1993. Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), and Dibenzofurans (PCDFs) as Antiestrogens in MCF-7 Human Breast Cancer Cells: Quantitative Structure-Activity Relationships. *Toxicology and Applied Pharmacology* 120:55–61.

Kuo, C. -, Wu, C. -, Lin, H. -. 2014. Synergistic effects of TiO₂ and Cu₂O in UV/TiO₂/zeolite-based systems on photodegradation of bisphenol A. *Environmental Technology (United Kingdom)* 35 (15), 1851–1857.

Kupfer D, et al. 1980. Estrogenic properties of DDT and its analogs. *Toxicology and Applied Pharmacology* 14:358–367.

Laera, G., Jin, B., Zhu, H., Lopez, A. 2011. Photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers in simulated and real municipal effluents. *Catalysis Today* 161 (1), 147–152.

Lam, S. -, Sin, J. -, Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R. 2013. Photocatalytic degradation of resorcinol, an endocrine disrupter, by TiO₂ and ZnO suspensions. *Environmental Technology (United Kingdom)* 34 (9), 1097–1106.

Lambright, C, J Ostby, K Bobseine, V Wilson, AK Hotchkiss, PC Mann and LE Gray Jr. 2000. Cellular and Molecular Mechanisms of Action of Linuron: An Antiandrogenic Herbicide that Produces Reproductive Malformations in Male Rats. *Toxicological Sciences* 56:389–399.

Lascombe, I, D Beffa, U Rüegg, J Tarradellas, and W Wahli. 2000. Estrogenic Activity Assessment of Environmental Chemicals Using in Vitro Assays: Identification of Two New Estrogenic Compounds. *Environmental Health Perspectives* 108:621–629.

Lindsay, RH, et al. 1989. Polyhydroxyphenols and phenol derivatives. In: Gaitan, E (ed), *Environmental Goitrogenesis*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp 74–93.

Liu, Z., Kanjo, Y., Mizutani, S. 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of The Total Environment* 407 (2), 731–748.

Marinovich, MM, F Guizzetti, F Ghilardi, B Viviani, E Corsini, and CL Galli. 1997. Thyroid Peroxidase as Toxicity Target for Dithiocarbamates. *Arch. Toxicol.* 71:508–512.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

- Martin, S. T., Lee, A. T., Hoffmann, M. R. 1995. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 29 (10), 2567-2573.
- Martínez, A., Urios, A., Blanco, M. 2000. Mutagenicity of 80 chemicals in *Escherichia coli* tester strains IC203, deficient in OxyR, and its oxyR⁺ parent WP2 uvrA/pKM101: detection of 31 oxidative mutagens. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 467 (1), 41-53.
- Marty, MS, JW Crissman, and EW Carney. 2001. Evaluation of the Male Pubertal Onset Assay to Detect Testosterone and Steroid Biosynthesis Inhibitors in CD Rats. *Toxicological Sciences* 60:285-295.
- Marty, MS, JW Crissman, and EW Carney. 1999. Evaluation of the EDSTAC female pubertal assay in CD rats using 17 β -estradiol, steroid biosynthesis inhibitors, and a thyroid inhibitor. *Toxicological Sciences* 52:269-277.
- Mastorakos, G., Karoutsou, E. I., Mizamtsidi, M., Creatsas, G. 2007. The menace of endocrine disruptors on thyroid hormone physiology and their impact on intrauterine development. *Endocrine* 31 (3), 219-237.
- Mboula M., V., Héquet, V., Andrès, Y., Pastrana-Martínez, L. M., Doña-Rodríguez, J. M., Silva, A. M. T., Falaras, P. 2013. Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. *Water research* 47 (12), 3997-4005.
- McLachlan, JA(ed). Estrogenicity of kepone in birds and mammals. In: *Estrogens in the Environment*. Elsevier/North Holland New York, 239-264.
- Melián, E. P., Díaz, O. G., Rodríguez, J. M. D., Araña, J., Peña, J. P. 2013. Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone. *Applied Catalysis A: General* 455, 227-233.
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., Giménez, J. 2008. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water research* 42 (3), 585-594.
- Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Vione, D., Pelizzetti, E. 2000. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system. *Langmuir* 16 (23), 8964-8972.
- Mistry, M. (2009) *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*. Oxford, 249.
- Moore, A, and CP Waring. 2001. The effects of a synthetic pyrethroid pesticide on some aspects of reproduction in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquat Toxicol* 2001 Mar;52 (1):1-12.
- Moore, RW, TA Rudy, TM Lin, K Ko, and RE Peterson. 2001.
- Nebbia, et al. 1995. *Vet. Human Toxicol* 37(2):137-142.
- Nomiyama, K., Tanizaki, T., Koga, T., Arizono, K., Shinohara, R. 2007. Oxidative degradation of BPA using TiO₂ in water, and transition of estrogenic activity in the degradation pathways. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52 (1), 8-15.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

- Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A. 2001. Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. *Environmental Science and Technology* 35 (11), 2365-2368.
- Ohyama, K., F Nagai, and Y Tsuchiya. 2001. Certain Styrene Oligomers Have Proliferative Activity on MCF-7 Human Breast Tumor Cells and Binding Affinity for Human Estrogen Receptor. *Environmental Health Perspectives* 109:699-703.
- Ostby, J, WR Kelce, C Lambright, CJ Wolf, P Mann, and LE Gray Jr. 1999. The fungicide procymidone alters sexual differentiation in the male rat by acting as an androgen-receptor antagonist in vivo and in vitro. *Toxicol Ind Health* Jan-Mar;15 (1-2):80-93.
- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M. A., Mansilla, H. D. 2008. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2-3), 139-145.
- Panayotov, D. A., Burrows, S. P., Morris, J. R. 2012. Infrared spectroscopic studies of conduction band and trapped electrons in UV-photoexcited, H-Atom n-doped, and thermally reduced TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (7), 4535-4544.
- Park, H. and Choi, W. 2004. Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (13), 4086-4093.
- Pérez, M. H., Peñuela, G., Maldonado, M. I., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. 2006. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (3-4), 272-281.
- Perez, P, R Pulgar, F Olea-Serrano, M Villalobos, ARivas, M Metzler, V Pedraza, and N Olea. 1998. The Estrogenicity of Bisphenol A-related Diphenylalkanes with Various Substituents at the Central Carbon and the Hydroxy Groups. *Environmental Health Perspectives* 106:167-174.
- Pickford, DB, and ID Morris. 1999. Effects of Endocrine-disrupting Contaminants on Amphibian Oogenesis: Methoxychlor Inhibits Progesterone-induced Maturation of *Xenopus laevis* Oocytes in Vitro. *Environmental Health Perspectives* 107:285-292.
- Porter, WP, SM Green, NL Debbink, I Carlson. 1993. Groundwater pesticides: interactive effects of low concentrations of carbamates aldicarb and methomyl and the triazine metribuzin on thyroxine and somatotropin levels in white rats. *J Toxicol Environ Health* 40(1):15-34.
- Rabani, J., Yamashita, K., Ushida, K., Stark, J., Kira, A. 1998. Fundamental reactions in illuminated titanium dioxide nanocrystallite layers studied by pulsed laser. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (10), 1689-1695.
- Rawlings, NC, SJ Cook, and D Waldbillig. 1998. Effects of the Pesticides Carbofuran, Chlorpyrifos, Dimethoate, Lindane, Triallate, Trifluralin, 2,4-D, and Pentachlorophenol on the Metabolic Endocrine and Reproductive Endocrine System in Ewes. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A* 54(1):21-36.
- Reuber, MD. 1987. Carcinogenicity of heptachlor and heptachlor epoxide. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* Jan-Feb;7 (3):85-114.
- Richard, C. 1993. Regioselectivity of oxidation by positive holes (h⁺) in photocatalytic aqueous transformations. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 72 (2), 179-182.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

- Richard, C., Bosquet, F., Pilichowski, J. -. 1997. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: Effect of substrate concentration on the distribution of products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1), 45-49.
- Rioja, N., Benguria, P., Peñas, F. J., Zorita, S. 2014. Competitive removal of pharmaceuticals from environmental waters by adsorption and photocatalytic degradation. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (19), 11168-11177.
- Rizzo, L. 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water research* 45 (15), 4311-4340.
- Rupa, A. V., Manikandan, D., Divakar, D., Sivakumar, T. 2007. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. *Journal of hazardous materials* 147 (3), 906-913.
- Saggioro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Tototzintle, M. J., Maldonado, M. I., Correia, F. V., Moreira, J. C. 2014. Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO₂. Influence of photogenerated species. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10.
- Sakkas, V. A., Calza, P., Medana, C., Villioti, A. E., Baiocchi, C., Pelizzetti, E., Albanis, T. 2007. Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (1-2), 135-144.
- Sandan, CD, et al. 2000. Identification of 4-Hydroxyheptachlorostyrene in Polar Bear. *Environmental Science & Technology* 34(18):3871-3877.
- Santiago, D. E., Araña, J., González-Díaz, O., Alemán-Dominguez, M. E., Acosta-Dacal, A. C., Fernandez-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., Doña-Rodríguez, J. M. 2014. Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157 (0), 284-292.
- Schlumpf, M, B Cotton, M Conscience, V Haller, B Steinmann, and W Lichtensteiger. 2001. In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens. *Environmental Health Perspectives* 109:239-244.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. (2005) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, USA, 502.
- Sin, J. -, Lam, S. -, Lee, K. -, Mohamed, A. R. 2013. Degrading two endocrine-disrupting chemicals from water by UV irradiation with the presence of nanophotocatalysts. *Desalination and Water Treatment* 51 (16-18), 3505-3520.
- Soto, AM, C Sonnenschein, KL Chung, MF Fernandez, N Olea, and FO Serrano. 1995. The E-SCREEN Assay as a Tool to Identify Estrogens: An Update on Estrogenic Environmental Pollutants. *Environmental Health Perspectives* 103(Suppl 7):113-122.
- Soto, AM, H Justicia, JW Wray, and C Sonnenschein. 1991. p-Nonyl-Phenol: An Estrogenic Xenobiotic Released from "Modified" Polystyrene. *Environmental Health Perspectives* 92: 167-173.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Soto, AM, KL Chung, and C Sonnenschein. 1994. The Pesticides Endosulfan, Toxaphene, and Dieldrin Have Estrogenic Effects on Human Estrogen-Sensitive Cells. *Environmental Health Perspectives* 102: 380-383.

Stevens and Summer. 1991. *Handbook of Pesticide Toxicology*.

Stoica, A, BS Katzenellenbogen, and MB Martin. 2000. Activation of Estrogen Receptor- by the Heavy Metal Cadmium. *Molecular Endocrinology* 14(4):545-553.

Stoker, et al. 1993. CEFIC info on thiram. DF Kehoe, Hazelton Laboratories America, Inc.

Sun, Y. and Pignatello, J. J. 1995. Evidence for a surface dual hole - Radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environmental Science and Technology* 29 (8), 2065-2072.

Symeonidis, T. S., Lykakis, I. N., Litinas, K. E. 2013. Synthesis of quinolines and fused pyridocoumarins from N-propargylanilines or propargylaminocoumarins by catalysis with gold nanoparticles supported on TiO₂. *Tetrahedron* 69 (23), 4612-4616.

Tamura, H, SC Maness, K Reischmann, DC Dorman, LE Gray, and KW Gaido. 2001. Androgen Receptor Antagonism by the Organophosphate Insecticide Fenitrothion. *Toxicological Sciences* 60:56-62.

Tamura, I., Kagota, K., Yasuda, Y., Yoneda, S., Morita, J., Nakada, N., Kameda, Y., Kimura, K., Tatarazako, N., Yamamoto, H. 2013. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: Triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol. *Journal of Applied Toxicology* 33 (11), 1222-1229.

Telisman, S, P Cvitkovic, J Jurasovic, A Pizent, M Gavella, and B Rocic. 2000. Semen Quality and Reproductive Endocrine Function in Relation to Biomarkers of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in Men. *Environmental Health Perspectives* 108:45-53.

Thomas, P. 1990. Teleost model for studying the effects of chemicals on female reproductive endocrine function. *Journal of Experimental Zoology Supplement* 4:126-128.

Toppari, et al. 1995. Report of the Ministry of Environment and Energy, Danish Protection Agency. *Toxicology and Applied Pharmacology* 137(2):219-227.

Tsai, W., Lee, M., Su, T., Chang, Y. 2009. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of hazardous materials* 168 (1), 269-275.

Vinggaard, AM, V Breinholt, and JC Larsen. 1999. Screening of selected pesticides for oestrogen receptor activation in vitro. *Food Addit Contam* 16(12):533-42.

Waller, CL, BW Juma, LE Gray Jr, and WR Kelce. 1996. Three-Dimensional Quantitative Structure-Activity Relationships for Androgen Receptor Ligands.

Wang, Y. and Hong, C. 1999. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. *Water research* 33 (9), 2031-2036.

Wang, Y. and Hong, C. 2000. TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: The role of O₂. *Water research* 34 (10), 2791-2797.

CAPÍTULO 6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOLES Y PESTICIDAS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H. 2003. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces. *Chemosphere* 52 (5), 851-859.

Willingham, E, T Rhen, JT Sakata, and D Crews. 2000. Embryonic Treatment with Xenobiotics Disrupts Steroid Hormone Profiles in Hatchling Red-Eared Slider Turtles (*Trachemys scripta elegans*). *Environmental Health Perspectives* 108:329-332.

Wilson, AGE, DC Thake, WE Heydens, DW Brewster, and KJ Hotz. 1996. Mode of Action of Thyroid Tumor Formation in the Male Long-Evans Rat Administered High Doses of Alachlor. *Fundamental and Applied Toxicology* 33(1):16-23.

Yang, S., Lou, L., Wang, K., Chen, Y. 2006. Shift of initial mechanism in TiO₂-assisted photocatalytic process. *Applied Catalysis A: General* 301 (2), 152-157.

Zhang, J. and Nosaka, Y. 2014. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types. *Journal of Physical Chemistry C* 118 (20), 10824-10832.

Zhang, J. and Nosaka, Y. 2015. Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO₂ aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167, 32-36.

Zhang, W., Li, Y., Su, Y., Mao, K., Wang, Q. 2012. Effect of water composition on TiO₂ photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent. *Journal of hazardous materials* 215–216 (0), 252-258.

Zoeller, et al. 2000. *Endocrinology* 141: 181-189.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES



7 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones generales.

- La influencia de los parámetros químico-físicos de los catalizadores basados en TiO_2 en el proceso fotocatalítico depende del mecanismo de degradación de los contaminantes. Cuando el compuesto se degrada principalmente a través de los huecos fotogenerado, el área superficial y el contenido de anatasa, son propiedades del TiO_2 determinantes para alcanzar una elevada fotoactividad. Por el contrario, en aquellos contaminantes cuyo mecanismo de degradación tiene lugar en el medio acuoso, por medio del ataque con radicales hidroxilos libres, las propiedades fundamentales son el tamaño de las partículas anatasa y rutilo. La presencia rutilo (hasta un 14%) favorece tanto degradación como la mineralización de este tipo de compuestos. Por último, en aquellos compuestos que se degradan por ambos mecanismos la presencia de trampas electrónicas superficiales y la hidroxilación superficial del fotocatalizador también influyen.
- Se ha determinado que el dopado o codopado del TiO_2 con aniones metálicos no mejora significativamente la actividad fotocatalítica bajo radiación solar. La fotoactividad bajo radiación solar de estos materiales dopados resultó ser muy limitada respecto a los catalizadores con elevado tamaño de partícula anatasa y/o con presencia de un porcentaje de rutilo como son el EST-1023t y el P25. A medida que la adsorción de los compuestos sobre la superficie del fotocatalizador está más desfavorecida la eficacia del proceso fotocatalítico utilizando materiales dopados con elevada área superficial es menor.
- Los resultados en planta piloto muestran que el material sintetizado en esta tesis con elevado tamaño de partícula y que presentan un 14% de rutilo en su composición no sólo resultó ser altamente fotoactivo sino también reutilizable y fácilmente separable del efluente tratado.

- En cuanto al estudio de la degradación de resorcinol, bisfenol A, pirimetanil y triadimenol como fenoles y pesticidas, con actividad disruptora hormonal, se concluye que el pirimetanil y triadimenol se degradan más rápidamente que los fenoles debido a una mayor interacción con la superficie del catalizador. En el mecanismo de degradación de los pesticidas intervienen los huecos en mayor medida mientras que en el caso de los fenoles el mecanismo de degradación es vía radicales libres en el agua. El catalizador EST-1023t resultó ser más fotoactivo que el P25 para los cuatro compuestos estudiados.

ANEXO1: PUBLICACIONES



Synthesis of highly photoactive TiO₂ and Pt/TiO₂ nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications

C. Fernández-Rodríguez^{a,*}, J.M. Doña-Rodríguez^a, O. González-Díaz^a, I. Seck^a, D. Zerbaní^a, D. Portillo^b, J. Perez-Peña^a

^a Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain

^b Departamento de Química, Universidad de Zulia, Venezuela

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2011

Received in revised form 20 April 2012

Accepted 27 April 2012

Available online 4 May 2012

Keywords:

Sol–gel synthesis

Pt/TiO₂

TiO₂

Specific-substrate photoactivity

ABSTRACT

The relative activity of TiO₂ photocatalysts depends to a large extent on the type of test substrate. With this in mind, phenol, formic acid, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were selected as test substrates due to their different degradation mechanisms. In this work, the aim behind the synthesis and subsequent surface modification of the nanocatalysts was to obtain the most efficient material for removing these test substrates from water. A series of nanocatalysts with different average particle size, specific surface area and anatase phase content were synthesized by sol–gel method followed by calcinations at different annealing temperatures or hydrothermal treatment. Subsequently, platinumization of certain samples was carried out using a photodeposition method. The most efficient catalyst for phenol photodegradation was found to be that with the largest average particle size as well as the highest anatase phase ratio. The photodeposition of platinum on this sample had detrimental effects on phenol photodegradation. The platinumized sample and anatase TiO₂ with the lowest average particle size were the most efficient catalysts for the removal of formic acid. Finally, the platinumized material also showed the highest photoactivity in the removal of 2,4-D and in the methyl orange bleaching test.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

TiO₂ is the most preferable material for the heterogeneous photocatalytic processes due to its high photoactivity, non-toxic nature, large band-gap and stability [1,2]. Despite the positive attributes of TiO₂, there are some drawbacks associated with its use: (i) charge carrier recombination occurs within nanoseconds [3–5] and (ii) the band edge absorption threshold does not allow the utilization of visible light [6]. To avoid these particular limitations, a number of strategies have been proposed to improve the light absorption features and lengthen the carrier life time. Surface modification of TiO₂ with a number of organic dyes extends the sensitivity of TiO₂ in the visible region [7–11]. Non-metal [12–16] or metal [17–26] doping could produce band-gap narrowing or localized mid-gap states extending the photoactivity to the visible region. Coupling TiO₂ with narrow band gap semiconductors which are able to absorb visible light and inject electrons into the conduction band (CB) of titania also extends the photoactivity to the visible

range [27–30]. Another strategy proposed to enhance the visible photoactivity is the synthesis of reduced TiO₂ with oxygen vacancy states between the TiO₂ valence and conduction bands or the synthesis of anatase particles with oxygen sub-stoichiometry [31–33]. Transition or rare-earth metal doping in the crystalline structure could significantly influence charge carrier recombination rates and interfacial electron-transfer rates [34,35]. Another approach to increase the efficiency of charge separation involves the contact of the semiconductor particles with another semiconductor [36–38]. Noble metals can also be loaded on the semiconductor surface to solve this problem. Many researchers have demonstrated that the photocatalytic activity may be enhanced by impregnating the surface of titanium dioxide with noble metals [39–41]. Finally, another strategy used is the synthesis of pure anatase with high crystallinity and large average particle size. In this case, the photocatalysts exhibit a low density of surface defects where the surface recombination rate of electrons and holes is diminished [42]. However, TiO₂ samples with larger average particle size and lower specific surface area could have a negative effect on photocatalytic activity by reducing the amount of adsorbed reactants. Previous study has demonstrated that the relative activity of photocatalysts with different specific surface area depends to a large extent on the kind of test substrate [43]. It is clear that the substrates that can be appreciably adsorbed on the TiO₂ surface can be oxidized directly by

* Corresponding author at: Parque científico-tecnológico (U.L.P.G.C.), Ed. Polivalente I. 1^a Planta, 35017 Campus de Tafira, Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas, Spain. Tel.: +34 928 452989; fax: +34 928 457397.

E-mail address: cfernandez@proyinv.es (C. Fernández-Rodríguez).

holes or by adsorbed $\bullet\text{OH}$ radicals, or can be reduced by photogenerated electrons. However, non-adsorbed substrates can only be oxidized or reduced through the participation of radicals such as $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^{2-}$ and $\bullet\text{H}$. It has been reported that the most efficient TiO_2 photocatalysts in the degradation of non-adsorbed substrates on the TiO_2 surface are those with large particle size, high crystallinity and high anatase phase content [44]. In addition, $\bullet\text{OH}$ radical formation on TiO_2 samples increases as the annealing temperature rises and is associated with the increase in crystallite size and the decrease in the lattice strain of anatase particles. This $\bullet\text{OH}$ radical formation decreases gradually after anatase to rutile phase transformation by over 9% in mass [45]. However, the efficiency of the catalysts improves as the specific surface area increases in the case of molecules appreciably adsorbed on the TiO_2 surface [46]. Therefore, when addressing the synthesis of an efficient photocatalyst its efficiency should not be assessed by the photocatalytic degradation of a single type of substrate. TiO_2 photoactivity needs to be tested on a variety of substrates which are degraded through different photocatalytic mechanisms.

With this in mind, phenol and formic acid were selected as substrates since these compounds are degraded by the two photocatalytic mechanisms described previously. In addition, dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were also selected as substrates as 2,4-D can be degraded by both mechanisms, although it does so primarily by photogenerated holes [47], while MO presents an interesting photoreduction mechanism [48] on the surface of the photocatalyst.

So, synthesis was primarily aimed at obtaining materials with high and similar average particle size, low specific surface area and different anatase phase ratio. The efficiency of these photocatalysts was tested on phenol photodegradation. In addition, the amorphous material from the best catalyst to photodegrade phenol was annealed at lower temperatures or subjected to a hydrothermal treatment in order to obtain materials with higher specific surface area and smaller average particle size. The efficiency of all these photocatalysts was tested on the different substrates chosen to try to verify whether photocatalysts with higher specific surface area values were in fact more effective on the photodegradation of strongly adsorbed substrates.

Finally, platinized modification of samples with low surface defect density was performed by photodeposition in order to inhibit the undesired electron–hole recombination, thereby facilitating the direct oxidation by photogenerated holes of molecules appreciably adsorbed on the TiO_2 surface and improving the photo-generated electron transfer from the catalyst to adsorbed substrates.

These new catalysts were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), BET specific surface area measurements, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and X-ray diffraction (XRD).

2. Experimental

2.1. Preparation of the catalysts

The photocatalysts were synthesized following a sol–gel procedure. For this, a solution containing 40 mL ethanol (99.5% Panreac) and 17 mL titanium butoxide (97% Sigma–Aldrich) was added drop by drop to 15 mL of acidic ultrapure water at pH 1.82 and 40 mL of ethanol. Nitric acid (N) (60% Panreac), acetic acid (A) (99.5% Panreac) and citric acid (C) (99.5% Panreac) were tested as acids. The mixing time was 2 h. After this, the final solution was stirred for 30 min and then allowed to age for 48 h. Then, the catalysts were dried at 373 K for 24 h. Subsequent to this aging and drying treatment, sieving was carried out using a 63 μm mesh size. For hydrothermal

treatment, amorphous TiO_2 and 100 mL of ultrapure water were placed in an autoclave at 423 K for 24 h. For annealing treatment, catalysts were placed on porcelain capsules. A temperature programme with slope of 302 K/h was used and the final temperature was held for 3.5 h. Three annealing temperatures of 773, 873 and 1023 K were tested. The platinized sample was prepared by metal photodeposition following a method previously reported [49]. Pt doping was achieved using hexachloroplatinic (IV) acid (H_2PtCl_6 , Sigma–Aldrich 37.5% Pt). Solutions of H_2PtCl_6 (corresponding to a 1.0 wt% metal loading) in distilled water were prepared and mixed with suspensions of the TiO_2 in distilled water (1 g TiO_2 L^{-1}), adding isopropanol (98.5% Panreac) as sacrificial donor (0.3 M final concentration). Photodeposition was performed by illuminating the suspensions for 6 h with a medium pressure mercury lamp (400 W) of photon flux ca. 2.6×10^{-7} einstein s^{-1} L^{-1} in the <400 nm region while maintaining continuous nitrogen purging. The product was then recovered by centrifugation and dried at 110 °C overnight. The synthesized photocatalysts were denoted as E(A, N or C)T followed by calcination temperature or HT for hydrothermal sample and *t*. The commercial catalyst Degussa P25 was provided by Degussa AG (Germany).

2.2. Equipment and techniques

A JEOL electron microscope was employed for transmission electron microscopy (TEM) analyses. The microscope was equipped with a top-entry holder and ion pumping system operating at an accelerating voltage of 200 kV and providing a nominal structural resolution of 0.21 nm. Samples were prepared by dipping a 3 mm holed carbon grid into the catalyst suspended in ethanol. Finally, the grids were dried at 323 K for 5 min.

BET specific surface area measurements were carried out by N_2 adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini instrument.

UV–Vis spectra were measured on a Cary 5 (Varian) apparatus, equipped with an integrating sphere, and using Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE) as reference. PTFE is considered an important material in reflectance studies for its physical and chemical properties. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (*K*) by means of the Kubelka–Munk function ($F(R_\infty)$). The band gap values were obtained under the assumption of indirect transition for all tested photocatalysts.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5432 \text{ \AA}$). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm, 9 mW) was used as UV source. Remaining phenol and 2,4-D concentrations at different reaction times were HPLC-measured using a Supelco Discovery C18 25 cm $\times$ 4.6 mm ID, 5 μm particle column and an acetonitrile–water solution as mobile phase (20:80, v:v), using a Diode Array Detector (DAD) ($\lambda = 270 \text{ nm}$) for analysis of phenol, and methanol–25 mM phosphate buffer pH 2.3 aqueous solution (70:30, v:v) as mobile phase and $\lambda = 214 \text{ nm}$ for 2,4-D analysis. The photocatalytic degradation rates of formic acid were determined by monitoring the reduction of total organic carbon (TOC) with a TOC analyzer (TOC-VCSH, Shimadzu). The color bleaching of MO was monitored by measuring the absorbance with a UV–Vis spectrophotometer (Thermo Helios–Gamma) at 465 nm.

Table 1

Crystalline phase, average particle sizes, percentage of anatase phase, specific surface area and band-gap for the different catalysts obtained by different synthesis ways.

Sample	Treatment	Crystallite size (nm)		% anatase	Surface area (m ² g ⁻¹)	Band-gap (eV)
		Anatase	Rutile			
EAT-1023t	Acetic acid – calcined at 1023 K	58.1	133.8	14	17.3	2.87
ENT-1023t	Nitric acid – calcined at 1023 K	61.3	84.8	35	19.3	2.87
ECT-1023t	Citric acid – calcined at 1023 K	57.0	86.3	91.5	18.1	2.97
ECT-HTt	Citric acid – hydrothermal 423 K – 24 h	6.8	–	100	170.4	3.10
ECT-773t	Citric acid – calcined at 773 K	21.7	–	100	38.8	3.19
ECT-873t	Citric acid – calcined at 873 K	36.9	–	100	27.9	3.17
ECT-1023t-Pt	Citric acid – calcined at 1023 K – photodeposition of Pt	57.0	86.3	90	15.8	2.67
P25	–	21	33	80	50	3.18

2.3. Reaction conditions

Aqueous suspensions containing 0.53 mM of phenol or 2,4-D, 1 mM of formic acid or 0.053 mM of MO were selected as initial concentrations and 1 g/L catalysts in 250 mL glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min). Experiments were performed at optimal pH for degradation and mineralization of tested substrates. Experiments at constant pH of 3, 5, 7 and 9 were carried out in order to determine the optimal pH for the given substrates. The optimal pH values for acidic compounds (formic acid, 2,4-D and MO) and phenol were 3 and 5, respectively. Organic chemisorption on the catalyst surface was favored by air-bubbling and stirring for 30 min before switching on the UV-lamp. The percentage of phenol photodegradation was determined after 60 min of reaction. Additionally, the percentage of phenol mineralization was determined after 120 min of reaction.

3. Results and discussion

3.1. Characterization studies

The structural and morphological properties of the samples prepared using different acids are presented in Table 1.

The ability to obtain TiO₂ samples with similar particle size of anatase phase and different ratio of anatase/rutile was attained using three different acids (acetic, nitric and citric) in the method of synthesis. TiO₂ containing high percentages of anatase phase (91%) was obtained by adding citric acid. On the contrary, particles with only 35% and 14% of anatase phase were obtained when nitric acid or acetic acid was added to the solution, respectively. Complexation of alkoxide precursors by chelating agents such as carboxylic acid permits control of the reactivity by avoiding fast hydrolysis/condensation of the precursors in contact with water [50]. In this method of synthesis, slow hydrolysis/condensation occurs when acetic acid is added favoring the presence of low-weight oligomeric species in solution. The transformation of rutile crystallites of this sample might be favored by the nanostructure of the initial titania particles. However, a rapid precipitation of TiO₂ is observed in the synthesis with citric acid. Hence, large aggregates of nanoparticles are rapidly yielded. A previous study showed that pure anatase titania could be obtained after the addition of citric acid to TiCl₄ aqueous solution under hydrothermal conditions. Meanwhile pure rutile crystallites were obtained with the addition of acetic acid [51]. It is noteworthy that large particle size of anatase phase is crucial to photodegraded efficiently substrates via hydroxyl radicals. Colón et al. [52] were able to obtain materials with 93% of anatase phase at 973 K by using sulfuric acid. However, in contrast with the average particle size obtained in this work (57 nm), they obtained an average anatase particle size of only 33.57 nm. It can therefore be concluded that the use of different acid leads to the synthesis of TiO₂ materials with high particle size and different anatase phase content at high calcination temperatures.

Subsequently, photocatalysts with lower average particle size (larger specific surface area) were obtained by subjecting the amorphous sample from the sol–gel process (ECT, amorphous TiO₂) to hydrothermal treatment or to lower calcination temperatures.

The results of the structural characterization of these synthesized catalysts are also presented in Table 1, as well as that of commercial Degussa P25 as reference. Fig. 1 shows the XRD patterns of samples ECT and P25.

It can be observed in Fig. 1 that crystallinity for the anatase phase increases as the calcination temperature of the ECT samples rises. The samples that underwent hydrothermal treatment showed the lowest crystallinity at this phase.

In a previous study, the commercial catalyst ST-01 (TiO₂ anatase phase, average particle size of 7 nm, Ishihara-Sangyo, Japan) was calcined at different temperatures, and showed that as the degree of crystallinity increased so did the methylene blue (MB) photodegradation rate [55]. In another study with photocatalysts of high crystallinity and average particle size smaller than that of P25, it was also reported that as the degree of crystallinity increased the MB and phenol photodegradation rates also rose [56]. A comparative study of various materials with the same average particle size but with different morphology showed that the more faceted the particles of TiO₂ (less spherical) the higher the photoactivity on the phenol degradation [57]. According to this, the high degree of crystallinity and faceted polyhedral structure observed in calcined materials (Fig. 2) could be positive attributes for their conversion into highly photoactive materials.

In the TEM image of ECT-1023-Pt sample it was observed that platinum clusters were homogeneously distributed on the photocatalyst surface. The average particle size and the percentage of dispersion for the platinum nanoparticles were 4.03 nm and 42.5%, respectively. In two previous studies, deposition of platinum on P25 surface was carried out by using photodeposition method. The estimated range of Pt particle sizes (nm) obtained was 4–6 nm and 2–5 nm, respectively [53,54].

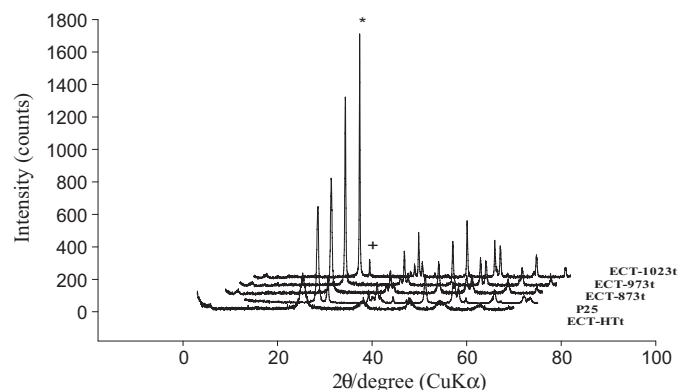


Fig. 1. XRD patterns of different ECT and P25 samples. The peaks marked * and + represent the anatase face [1 0 1] and rutile face [1 1 0] respectively.

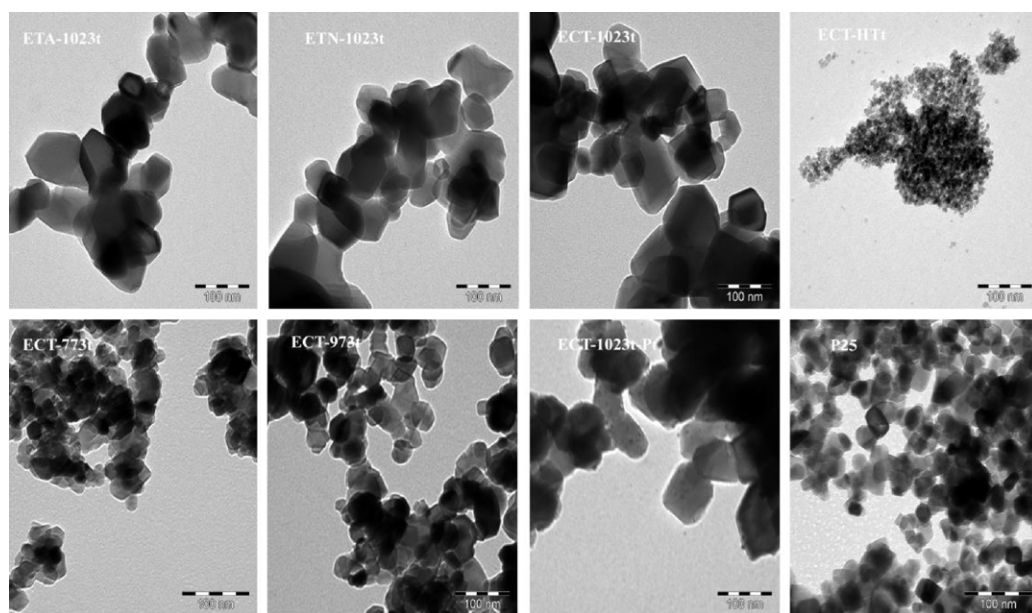


Fig. 2. TEM images of home-made TiO₂ and Degussa P25.

3.2. Photocatalytic experiments

3.2.1. Photoactivity on phenol decomposition

Table 2 shows the percentage of phenol degradation and mineralization at $t=60$ and 120 min, respectively, using the different catalysts synthesized in this work in the presence of different acids. The results indicate that the most photoactive material for phenol degradation and mineralization was the catalyst where citric acid was used to adjust pH in the method of synthesis. It should be noted that ENT-1023t presented a relatively high activity despite its low anatase phase content (35%). The mineralization rate for phenol followed a similar activity pattern to that of the degradation rate. These results correlate with those obtained in a previous study where different anatase–rutile ratios in TiO₂ photocatalysts were prepared by using different HCl–TiCl₄ mixtures. In the aforementioned study, the photocatalytic performance of the samples in the phenol decomposition correlates well with their anatase content: photocatalysts containing only anatase as crystalline phase were up to three times more efficient than rutile-only ones [58].

In Fig. 3, the relative concentration of phenol and total organic carbon in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. The performance in the presence of P25 is also shown in the figure as a reference. The higher photoactivity of ECT-1023t catalyst in the phenol degradation with respect to the other two catalysts calcined at 773 K and 873 K has been reported by our group in a previous study [59]. The results obtained using ECT-HTt which specific surface area is much higher than the annealed materials confirmed that phenol is degraded more efficiently by materials with a larger particle size and higher crystallinity.

Table 2

The percentage of phenol degradation at 60 min of irradiation time and the percentage of phenol mineralization at 120 min with the synthesized catalysts by using different acids and calcined at 1023 K.

Sample	% phenol photodegradation ($t=60$ min)	% phenol mineralization ($t=120$ min)
EAT-1023t	59.0	18.4
ENT-1023t	83.7	72.1
ECT-1023t	95.2	86.8
P25	84.4	84.1

In relation to the platinized sample, the platinum deposition on the catalyst with the highest particle size and a small percentage of rutile phase (8.5%), ECT-1023t, produced an inhibitory effect on phenol degradation. However, platinum deposition on pure anatase ECT-673t catalyst increased the degradation rate (r_0) of phenol from 0.5 to 1.67 (10^{-4} mol s⁻¹). Previous articles have also reported an inhibitory effect on phenol photocatalytic

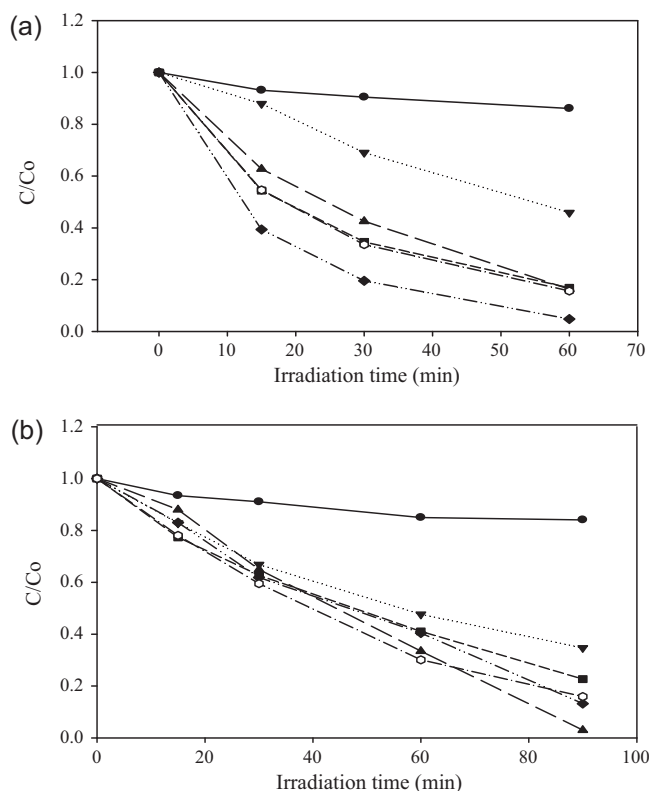


Fig. 3. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization one for phenol (b), in the presence of different TiO₂ photocatalysts. (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

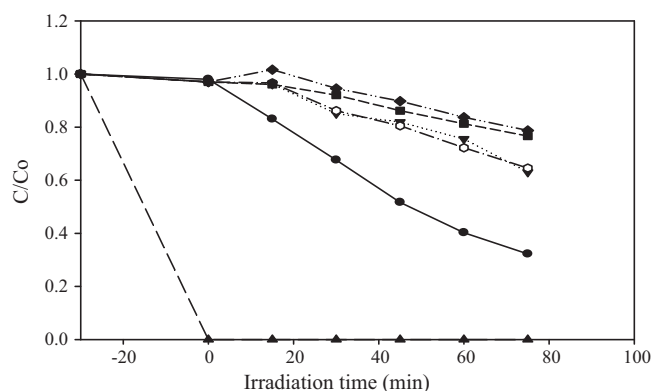


Fig. 4. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of formic acid on different TiO₂ photocatalysts: (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

oxidation due to the deposition of platinum on Degussa P25 [60]. In this work, this fact was attributed to platinum being unable to further increase the efficiency of charge separation by the capture of electrons and reduction of oxygen, since the junction between the two anatase and rutile phases already provides an optimum path for electron–hole separation. Holes are concentrated in rutile and electrons are left in anatase particles [61,62] before migration to the corresponding particle surface, and probably for this reason platinization did not produce any improvement of the photocatalyst activity for phenol photooxidation. However, the order of catalysts photoactivity in phenol mineralization after 90 min of reaction (Fig. 3b) follows the sequence: ECT-HTt < ECT-773t < ECT-873t < P25 ≈ ECT-1023t < ECT-1023t-Pt. It is noteworthy that the mineralization rate increases for the platinized catalyst when the remaining amount of phenol is very low. This may be due to the presence of platinum on ECT-1023t improves the photodegradation rate of certain intermediates such as short-chained aliphatic organic acids. Thus, the effect of platinum deposition on a specific catalyst must be evaluated by using different substrates such as it was carried out in this work.

3.2.2. Photoactivity on formic acid decomposition

In Fig. 4, the relative concentration of formic acid in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. Photoactivity using P25 as a reference is also included. Total degradation of the tested concentration of formic acid with the catalyst ECT-1023t-Pt occurs even in the absence of light. Comparative experiment in inert atmosphere was carried out in order to check if oxidation is involved in this process or, as alternative, if the complete disappearance of formic acid from the liquid phase is just a consequence of pure adsorption. The results show that after 30 min, the formic acid concentration decreases to zero in the presence of air. On the contrary, the concentration of formic acid remains stable in nitrogen atmosphere. Catalytic wet air oxidation of other carboxylic acids in solutions over noble metal catalysts prepared on TiO₂ at 333 K and atmospheric pressure has already been reported in a previous study [63]. In relation to bare ECT catalysts, it can be observed that the photoactivity rises as the specific surface area increases. Therefore, the efficiency in formic acid photodegradation of catalyst obtained after hydrothermal treatment was considerably higher than those showed by calcined samples. These results agree with those obtained in a previous study where high specific surface area anatase samples were particularly active in formic acid degradation [64].

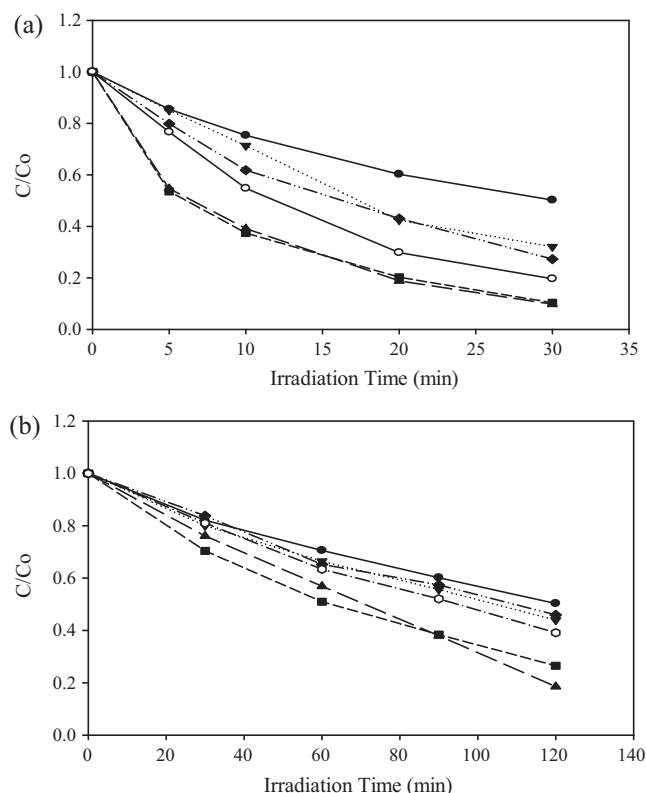


Fig. 5. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization (b) for 2,4-D, using different TiO₂ photocatalysts: (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

3.2.3. Photoactivity on 2,4-D decomposition

In Fig. 5a, the relative concentration of dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. It should be mentioned that the doped catalyst, contrary to what happened in the case of phenol degradation, showed higher efficiency than ECT-1023t in the photodegradation of this compound. In order to test the effect of platinization on a photocatalyst with a higher specific surface area, the same experiment was performed with Degussa P25. The same improvement was observed in the degradation rate of this compound. The photoplatinization of photocatalysts containing both main crystalline phases (anatase–rutile) could improve the photodegradation of molecules strongly adsorbed on the photocatalyst surface. This could explain why phenol mineralization rises significantly for irradiation times in which the intermediate organic acid concentration has fallen sharply, compared with short reaction times, as can be observed in Fig. 3b.

The most efficient of the non-platinized photocatalysts is the catalyst annealed at 873 K. The 2,4-D substrate can be degraded by both mechanisms through photogenerated h⁺ or mobile •OH radicals. Therefore, ECT-873t TiO₂, which has a moderately high average particle size (36.9 nm) and an intermediate specific surface area value (29.8 m² g^{−1}), seems to have the best structural properties for efficient degradation of this substrate.

The comparison of the 2,4-D mineralization rate on the photocatalysts tested follows the same tendency as the degradation rate (Fig. 5b). However, the platinized sample showed a highest efficiency at longest time (120 min) since the concentration of the main intermediate of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol has become zero at this time. This intermediate is a phenol derivative which is degraded poorly by this catalyst as it occurs in the case of phenol.

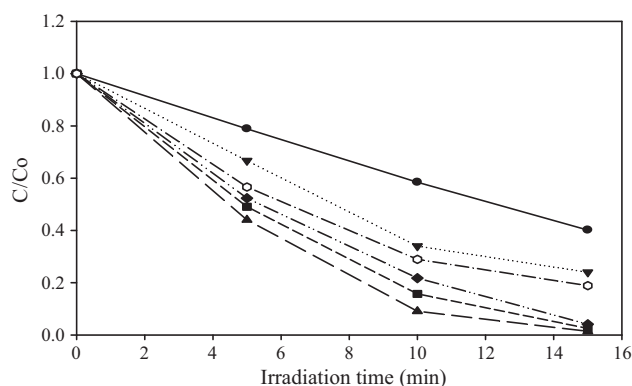
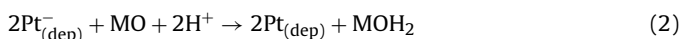


Fig. 6. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of MO under anoxic conditions using different TiO_2 photocatalysts: (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt; (◆) ECT-1023t.

3.2.4. Photoactivity on MO decomposition

Fig. 6 shows the relative concentration of methyl orange (MO) in the solution against irradiation time of UV rays in the absence of air using ECT catalysts. Photoactivity in MO degradation follows the sequence: ECT-HTt < ECT-773t < P25 < ECT-1023t < ECT-873t < ECT-1023t-Pt.

Unsurprisingly, MO reduction is more effective when using platinumized material due to the higher availability of photoelectrons to reduce the dye through the metal clusters (Eq. (1)). The photogenerated electrons reduce MO which results in the rupture of the azo-bond (Eq. (2)) and consequently the removal of dye color. In the case of the other photocatalysts, the photoactivity sequence is similar to that for 2,4-D. Thus, TiO_2 photocatalysts with moderate specific surface area and particle size are highly efficient at photodegrading substrates through photogenerated e^- such as methyl orange. In this case, no mineralization ensues because the MO photoreduction occurs without oxygen. Therefore, there are no intermediates produced by mineralization after azo-bond breakdown.



4. Conclusions

This study clearly demonstrates that stabilization of TiO_2 anatase phase at a high calcination temperature (1023 K) is obtained by using citric acid in the sol-gel synthesis, whereas rutile transformation occurs when acetic acid or nitric acid is added and calcined at the same temperature. The TiO_2 photocatalyst with the highest crystallinity, particle size and anatase-rutile ratio (ECT-1023t) was the most photoactive material for the photodegradation of substrates such as phenol whose main photodegradation mechanism is via mobile $\bullet\text{OH}$ radicals. However, material prepared by hydrothermal treatment with lower particle size and higher area surface was more efficient at photodegrading substrates such as formic acid through photogenerated holes (h^+). Platinum clusters photodeposited on TiO_2 containing small percentage of rutile phase improved the photoactivity of bare TiO_2 for substrates whose degradation mechanism was via photogenerated e^- or h^+ . In the case of phenol-type mechanisms, the photoactivity of this platinumized material was lower when compared with bare TiO_2 .

In conclusion, it is possible to design photocatalysts for specific substrates by tailoring the photocatalyst particle size, percentage of anatase phase, crystallinity and specific surface area by means of appropriate method of synthesis as well as thermal and mechanical post-synthesis treatments.

In future works the authors of this work will study the synergic and/or anti-synergic effects of the combination of different specific photocatalysts for the treatment of solutions containing substrate mixtures.

Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement number 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we would like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the CTQ2008-05961-C02-02 and CTQ2008-05961-C02-01 Projects, the FONACIT of Venezuela for their financial support to Mr. D. Portillo and the Spanish Foreign Ministry for their financial support to Mr. I. Seck and Ms. D. Zerbani. Finally, special thanks go to Dr. J.A. Navio and Dr. A. Macias (University of Seville) for the DRX experiments and to Mr. J.M. Rodríguez from the TEM service of the University of Las Palmas de Gran Canaria.

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [2] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
- [3] M.R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [4] A.I. Kokorin, D.W. Bahnemann, *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*, VSP, Utrecht/Boston, 2003.
- [5] R. Scotti, I.R. Bellobo, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, F. Morazzoni, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4051–4061.
- [6] J. Perkowski, S. Bzdon, A. Bulska, W.K. Józwik, *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (2003) 457–465.
- [7] D. Chatterjee, S. Dasgupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 6 (2–3) (2005) 186–205.
- [8] D. Chatterjee, A. Mahata, *Catalysis Communications* 2 (2001) 1–3.
- [9] D. Chatterjee, A. Mahata, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153 (2002) 199–204.
- [10] J. Moon, C.Y. Yun, K.W. Chung, M.S. Kang, J. Y. Catalysis Today 87 (2003) 77–86.
- [11] S. Kaur, V. Singh, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 531–537.
- [12] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269–271.
- [13] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *NanoLetters* 3 (2003) 1049–1051.
- [14] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 1230–1240.
- [15] C. Belver, R. Bellod, A. Fuerte, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 301–308.
- [16] C. Belver, R. Bellod, S.J. Stewart, F.G. Requejo, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 309–314.
- [17] M. Anpo, M. Takeuchi, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 505–516.
- [18] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, *Catalysis Today* 84 (2003) 191–196.
- [19] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 257–261.
- [20] W.C. Hung, S.H. Fu, J.J. Tseng, H. Chu, T.H. Ko, *Chemosphere* 66 (2007) 2142–2151.
- [21] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, *Chemosphere* 65 (2006) 1976–1982.
- [22] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 51–59.
- [23] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 27–37.
- [24] H. Li, G. Zhao, G. Han, B. Song, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7615–7618.
- [25] D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi, *Applied Catalysis A-General* 325 (2007) 276–282.
- [26] X. Fan, X. Chen, S. Zhu, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (2008) 155–160.
- [27] Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 569–580.
- [28] L. Wu, J.C. Yu, X. Fua, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 25–32.
- [29] W. Ho, J.C. Yu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 268–274.
- [30] L. Jianhua, Y. Rong, L. Songmei, *Rare Metals* 25 (2006) 636–642.
- [31] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161 (2000) 205–212.

- [32] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403–409.
- [33] I. Justicia, G. Garcia, G.A. Battiston, R. Gerbasi, F. Ager, M. Guerra, J. Caixach, J.A. Pardo, J. Riverad, A. Figueras, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4605–4608.
- [34] M.I. Litter, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (2–3) (1999) 89–114.
- [35] A. Xu, Y. Gao, H. Liu, *Journal of Catalysis* 207 (2002) 151–157.
- [36] K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Kwon, H.W. Lee, W.J. Chung, W.I. Lee, *Chemistry of Materials* 13 (7) (2001) 2349–2355.
- [37] P.V. Kamat, *Studies in Surface Science and Catalysis* 103 (1997) 237–259.
- [38] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 841–845.
- [39] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 148 (2002) 223–231.
- [40] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [41] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (29) (2009) 12840–12847.
- [42] M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 227–232.
- [43] J. Horyu, W.Y. Choi, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 294–300.
- [44] A.G. Agrios, Pierre Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (2006) 130–135.
- [45] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 163–168.
- [46] D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 161–169.
- [47] P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Catalysis Today* 124 (2007) 149–155.
- [48] T. Graham, Brown, R. James, Darwent, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 1 (80) (1984) 1631–1643.
- [49] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2–3) (2011) 275–283.
- [50] J.A. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* 102 (2002) 4093–4138.
- [51] Y. Liu, C. Liu, Z. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 596–601.
- [52] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39–50.
- [53] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43.
- [54] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, *Catalysis Communications* 12 (7) (2011) 597–601.
- [55] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A.W. Morawski, *Chemosphere* 64 (2006) 437–445.
- [56] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1122–1130.
- [57] N. Báalazs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 356–362.
- [58] Z. Ambrus, K. Mogyrosi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, *Applied Catalysis A: General* 340 (2) (2008) 153–161.
- [59] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernandez-Rodriguez, J. Perez-Peña, O. Gonzalez Diaz, J.A. Navio, M. Macias, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 346–354.
- [60] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colon, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [61] B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirnotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151–3156.
- [62] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606–3613.
- [63] M. Dukkanci, G. Gunduz, *Catalysis Communications* 10 (2009) 913–919.
- [64] C. Bernardini, G. Cappelletti, M.V. Dozzi, E. Selli, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211 (2010) 185–192.

Comparative Study of Photocatalytic Degradation Mechanisms of Pyrimethanil, Triadimenol, and Resorcinol

J. Araña¹

e-mail: jaranaesp@hotmail.com

C. Fernández Rodríguez

J. A. Herrera Melián

O. González Díaz

J. Pérez Peña

Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio-Ambiente (FEAM),
Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla,
CSIC,
CIDIA (Depto. de Química),
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria,
Edificio del Parque Científico Tecnológico,
Campus Universitario de Tafira,
35017, Las Palmas, Spain

The photocatalytic degradation of an endocrine disruptor (resorcinol) and of two fungicides (pyrimethanil and triadimenol) has been studied and compared. The effect of pH, oxygen, and H₂O₂ on the photocatalytic degradation of these compounds has been established. The three organics were analyzed by means of high pressure liquid chromatography (HPLC) and their mineralization by total organic concentration (TOC) measurements. The evolution of the toxicity to Lemna minor of the aqueous solutions of the three organics during their photocatalytic treatment has also been studied. The obtained results have been interpreted according to Fourier transform infrared studies on the interaction of the molecules with the catalyst surface and their reaction mechanisms by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyses. The toxicity studies have shown that some intermediates acted as nutrients or toxicity antagonists as negative growth rate inhibitions were obtained. After 30 min of reaction, the resorcinol and pyrimethanil solutions were detoxified, although some amount of the organics still remained. In the case of triadimenol, a 92% detoxification was achieved after 60 min of reaction. The solar photocatalytic degradations of the pollutants have resulted to be comparable with those obtained with UV lamp. The obtained results suggest that the type of interaction of pyrimethanil and triadimenol with the TiO₂ surface decides their degradation mechanism by which the effect of pH, H₂O₂, and dissolved oxygen is determined. It has also been confirmed that the photocatalytic techniques are very efficient at the detoxification of wastewaters contaminated with these fungicides.

[DOI: 10.1115/1.2969793]

Keywords: photocatalysis, resorcinol, pyrimethanil, triadimenol, toxicity

1 Introduction

The application of photocatalytic techniques in wastewaters containing nonbiodegradable compounds has been gaining interest in the past years owing to increasingly low effluent limits [1–6]. The optimization of these techniques requires, among other aspects, study of degradation mechanisms, the effect of oxidizers, and the evolution of toxicity.

In this way, individual studies of each toxic compound by means of photocatalytic techniques can help to optimize the operation conditions for their future application.

Thus, in this work, the photocatalytic degradation of resorcinol, triadimenol, and pyrimethanil has been studied and compared under different experimental conditions to evaluate the applicability of the technique to real wastewaters. Resorcinol is an endocrine disruptor present in cleaning products. Triadimenol is a wide spectrum, systemic, and contact fungicide. Its effect is not only preventive but curative and eradicated, i.e., it controls the pathogen agent even after the occurrence of the infection and the resulting symptoms become visible. In addition to this, pyrimethanil is a fungicide for the control of botrytis in cultures of banana, onion, tomato, grapes, etc. Agricultural effluents containing these pesticides must be correctly treated to minimize their deleterious effect on the environment.

¹Corresponding author.

Contributed by the Solar Energy Engineering Division of ASME for publication in the JOURNAL OF SOLAR ENERGY ENGINEERING. Manuscript received November 13, 2007; final manuscript received November 26, 2007; published online September 4, 2008. Review conducted by Aldo Steinfeld. Paper presented at the Fourth European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 2006.

2 Experimental

2.1 Experimental Conditions. Aqueous suspensions containing 30 ppm of resorcinol, triadimenol, or pyrimethanil and 1 g/l catalysts (Degussa P-25 TiO₂ powder, 80% anatase and 20% rutile) in 250 ml glass vessels were continuously stirred and air bubbled (100 ml/min). All the experiments were performed by using distilled water, constant temperature of 25°C, and pH 5. The organics chemisorption on the catalyst surface was favored by air bubbling and stirring for 10 min before switching on the UV lamp. Degradation rates were calculated by using the Langmuir–Hinshelwood model, which provided high regression coefficients (0.989–0.999). Adsorption studies were performed in the dark at constant stirring. These experiments lasted for 2 h and samples were taken every 15 min. As in other studies [7] no adsorption changes were observed after the first 30–45 min.

2.2 Equipment. A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 nm to 400 nm (maximum around 365 nm) was used as UV source. Remaining phenolics concentrations at different reaction times were high pressure liquid chromatography (HPLC) measured using a Macherey–Nagel CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 PROTECT 1 and an acetonitrile–water–acetic acid (60:39.6:0.4 in studies with pyrimethanil and triadimenol) and (40:59.6:0.4 in study with resorcinol) mobile phase, using an UV detector ($\lambda = 270, 224$ nm).

A Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used for spectral analysis. Spectra were obtained in the 1550–1300 cm⁻¹ region, employing a resolution of 2 cm⁻¹ and forward and reverse moving mirror speeds of

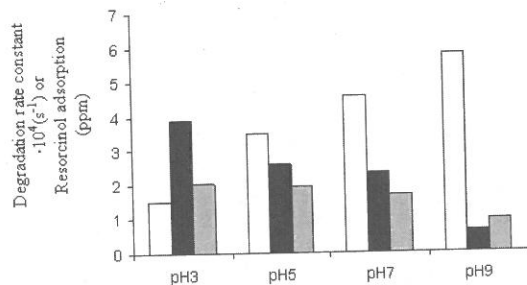


Fig. 1 Adsorbed mass (shaded) and degradation rate constants of resorcinol at different pH in the presence of oxygen (white), without oxygen (black)

10 kHz and 6.2 kHz. Catalysts were impregnated with (1:5 w/w) compound-water mixtures and placed between two CaF_2 windows for FTIR measurements.

The toxicity of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol and that of the samples taken at different reaction times was determined by using the *Lemna minor* toxicity test (APHA, 1998). Glass Petri dishes containing 13 ± 2 fronds of common duckweed (*Lemna minor*) were placed under constant visible radiation (one 18 W fluorescence tube placed approximately 25 cm above the test chambers) for 96 ± 2 h in a chamber with an ambient temperature of $(23 \pm 1)^\circ C$. Four replicates were used for each sample, i.e., a control without pollutant and samples taken at different reaction times or pollutant concentrations. To 50 ml of solution, 15 drops of each concentrated nutrient solution [8] were added. To each dish 10 ml of sample at pH 7.5–8 were added.

Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyses were run on a Varian Saturn 2000 GC/MS/MS. Data acquisition and processing and instrument control were performed by the SATURN GC/MS WORKSTATION software. The analytical column connected to the system was a Varian-5m (5% difenil-dimetilsilano) $30 m \times 0.25 mm$ i.d., $0.25 \mu m$ film thickness a split-splitless injector was used in splitless mode. The injector temperature was $250^\circ C$, and the injection volume was $2.0 \mu l$. An electronic pneumatic control (EPC) system provided a He constant flow rate of 1.0 ml/min. The oven temperature programs were 1.0 min at $60^\circ C$, $25^\circ C/min$ at $180^\circ C$, and $5^\circ C/min$ at $240^\circ C$ (5 min), and the transfer line temperature, was $280^\circ C$. Electron impact (EI) mass spectra were obtained at 70 eV electron energy and monitored from 20 to 300 m/z. The trap and manifold temperatures were fixed at $199^\circ C$ and $53^\circ C$, respectively.

Sample handling. For GC-MS analysis two different extraction methods were used. On the one hand, in SPE Envicarb cartridges (nonporous graphitized carbon blacks (GCB), $40\text{--}100 \mu m$ particle size, $100 m^2/g$ surface area; Supelco, Bellefonte, PA), the samples were extracted using a Visiprep vacuum manifold (Supelco, Bellefonte, PA) and the analytes were eluted with 2

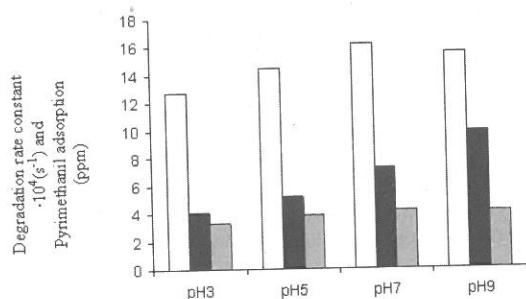


Fig. 2 Adsorbed mass (shaded) and degradation rate constants of pyrimethanil at different pH in the presence of oxygen (white), without oxygen (black)

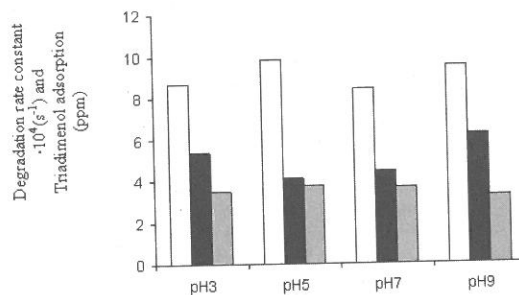


Fig. 3 Adsorbed mass (shaded) and degradation rate constant of triadimenol at different pH in the presence of oxygen (white), without oxygen (black)

$\times 4$ ml of dichloromethane-methanol (80:20). The eluate was evaporated to dryness at $30^\circ C$ under a gentle stream of nitrogen and dissolved again, with sonication, in 1 ml of ethyl acetate. On the other hand an $85 \mu m$ polyacrylate solid phase microextraction (SPME) fiber (Supelco, Bellefonte, PA) was used. 0.5 g of NaCl was added to 5 ml of the sample. The adsorption time was 20 min and the desorption time was 3 min. These sampling times and amount of NaCl were varied in the preliminary work.

2.3 Materials. Resorcinol was supplied from Aldrich (13,501–1, 99+%). Pyrimethanil (Ref. No. 236999, 99.6%) and triadimenol (Lot No. 0408403002, 96%) were supplied from Basf Agro and Bayer Agrosience, respectively. pH was adjusted with diluted H_2SO_4 from Scharlau (AC20071, 96% ± 0.1). Methanol (ME0315, 99.98%), dichloromethane (CL0347), acetonitrile (AC0329, 99.85%), and acetic acid (AC0343, 99.5%) were from Scharlau.

3 Degradation Studies

3.1 Effect of pH and Oxygen. pH and oxygen concentration are two important parameters to be controlled during the photocatalytic process. pH determines degradation by affecting the redox potential of different reactions [9] and adsorption processes [10,11]. Oxygen concentration is also an important factor to take into account in real photocatalytic applications. Thus, depending on plant design the oxygen concentration can be a limiting factor. Accordingly, the effect of pH and oxygen on the photocatalytic degradation of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol was studied (Fig. 1–3). Adsorption results are also shown.

In the presence of oxygen, the degradation rate constant of resorcinol was increased at higher pH. However, without oxygen the effect was the opposite. Additionally, a lower adsorption was noticed at higher pH.

In the experiments with oxygen, the degradation rate constant of pyrimethanil is only slightly increased up to pH 7. Degradation is notably slower without oxygen but, different from the observed with resorcinol, it is more readily augmented at increasing pH than it was in the experiments with oxygen. Adsorption was not remarkably modified with pH.

In the case of triadimenol, the effect of pH on the degradation rate constant was more peculiar, being slightly higher at pH 5 and 9 than at pH 3 and 7. However, in the experiments without oxygen, the constant was higher at pH 3 and 9. The adsorption of this molecule was very constant at all pH studied, with the exception of pH 9 at which it was slightly lower.

3.2 UV Versus Solar Light. As it was stated in the Introduction the goal of this study was to study the photocatalytic behaviors of these compounds and to compare the effect of using UV lamps that simulate the solar light with the actual sunlight. Thus, the applicability of solar photocatalysis to the treatment of wastewaters containing these pollutants can be ascertained.

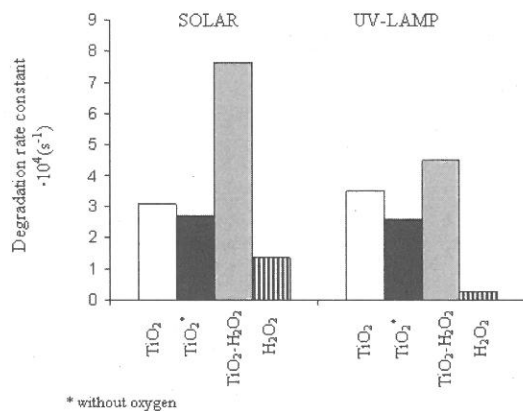


Fig. 4 Photocatalytic degradation rate constants of resorcinol with UV lamp and solar light, with oxygen (white), without oxygen (black), in the presence of H₂O₂ (shaded) and in the presence of H₂O₂ without TiO₂ (striped)

In this section, studies carried out in the presence of H₂O₂ (10 mM) will be included. Different studies have revealed that adding this oxidiser results in the increment of degradation rate by means of its reaction with photogenerated electrons [12–14]:



Figures 4–6 show the degradation rates with UV lamp, sun-light, with and without oxygen, and with H₂O₂ at pH 5.

In all the experiments without H₂O₂, the constants with UV

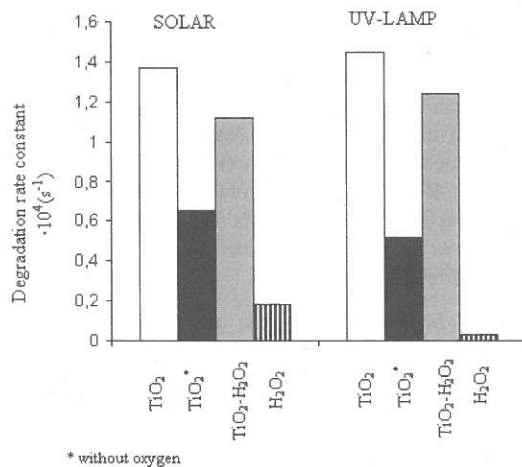


Fig. 5 Photocatalytic degradation rate constants of pyrimethanil with solar and UV lamp, with oxygen (white), without oxygen (black), in the presence of H₂O₂ (shaded) and in the presence of H₂O₂ without TiO₂ (striped)

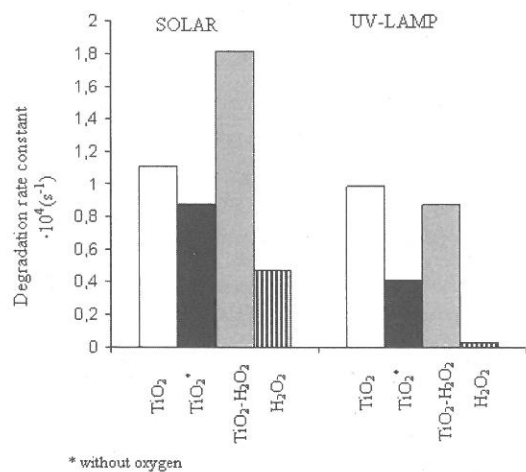
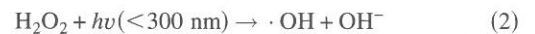


Fig. 6 Comparison between solar and UV lamp photocatalytic degradation of triadimenol: degradation rate constants with oxygen (white), without oxygen (black), in the presence of H₂O₂ (shaded) and in the presence of H₂O₂ without TiO₂ (striped)

lamp and solar light were very similar (Figs. 4–6). However, the effect of H₂O₂ is different depending on the studied molecule and the radiation source light used, solar or UV lamp.

Therefore, in the experiments with resorcinol+TiO₂+H₂O₂ +solar light, the constant was notably increased, being the effect of H₂O₂ notably lower with UV lamp (Fig. 4). Degradation studies with H₂O₂ but without TiO₂ were also carried out to determine the effect of the following reaction:



Under these conditions, the obtained solar degradation was much higher than that provided by the lamp, most probably because the intensity of the radiation below 400 nm provided by the former was minimal (Fig. 4). This means that the remarkable increment of the degradation rate constant of resorcinol in the experiments with TiO₂+H₂O₂+solar light was due to the contribution of reactions (1) and (2).

Additionally, the degradation rate constant of pyrimethanil with H₂O₂+TiO₂+solar or UV lamp light was diminished (Fig. 5). However, the experiments with sunlight+H₂O₂ but without TiO₂ supplied some degradation (Fig. 5), indicating that the mixture TiO₂+H₂O₂ could present different processes from those observed with resorcinol.

In the experiments with triadimenol+H₂O₂+TiO₂+solar light the obtained degradation rate constant was also notably increased. However, when the solar light was replaced by that of the lamp the constant resulted slightly reduced. In this case, the higher degradation constant in the presence of H₂O₂+solar light is attributed mainly to reaction (2) because in the experiments with

Table 1 Main ions and their relative abundances (%) obtained from the photocatalytic degradations of pyrimethanil and triadimenol

Pyrimethanil			Triadimenol		
(M _w :199) ^a	199(100)	198(87) 77(5)	(M _w :297) ^b	168(100)	112(87) 57(32)
1 (M _w :215)	198(100)	216(49) 199(17)	1 (M _w :296)	208(100)	181(23) 113(30)
2 (M _w :215)	216(100)	215(27) 214(10)	2 (M _w :128)	128(100)	100(32) 66(67)
4 (M _w :215)	214(100)	215(94) 104(21)			
5 (M _w :231)	232(100)	215(82) 231(30)			
6 (M _w :123)	123(100)	95(23) 67(12)			

^aPyrimethanil.

^bTriadimenol.

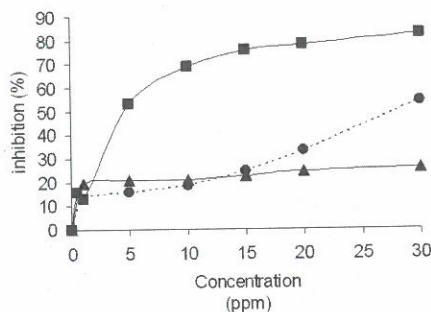


Fig. 7 *Lemna minor* dose-response toxicity curve for resorcinol (▲), pyrimethanil (●), and triadimenol (■)

triadimenol + H_2O_2 + solar light, a remarkable degradation was observed (Fig. 6).

The photocatalytic degradations of pyrimethanil and triadimenol at pH 5, with oxygen and without H_2O_2 , have been monitored by means of gas chromatography equipped with a mass detector. Table 1 shows the most relevant masses determined.

Results from GC-MS analyses indicate that the degradation of pyrimethanil produces hydroxylated intermediates (M_w :215, Table 1), most probably formed by the reaction of the pesticide with $OH\cdot$ radicals and nonhydroxylated intermediates (M_w :123). Nonetheless, no hydroxylated intermediates were detected in the degradation of triadimenol, suggesting a mechanism based on the direct oxidation with the holes.

3.3 Toxicity Studies. The direct application of the photocatalytic treatment to wastewaters containing these pollutants requires the determination of the toxicity evolution during the process. In fact, various studies have revealed that toxicity can be increased due to intermediates that are more toxic than the parental compound. As a consequence, an additional treatment after the photocatalytic process can be required [15–17]. The *Lemna minor* toxicity test (APHA, 1998) was employed, and growth inhibition with respect to a control without the pollutant was used as toxicity parameter according to

$$\text{inhibition}(\%) = 100 \times (C - T)/C$$

where C is the increment of the number of fronds of the control and T is the increment of the number of fronds of the sample or aliquot.

Only experiments in which the control was at least doubled were considered to be valid. A negative growth inhibition indicates that the sample or aliquot provided a faster duckweed growth than that of the control. The occurrence of necrotic and chlorotic fronds was also considered. A previous dose-response study of the three organics was conducted to determine their toxicities (Fig. 7).

Growth inhibition in the presence of 1 ppm of each compound lies between 12 and 20%. When the concentrations of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol are incremented to 30 ppm, the inhibition is progressively increased to 26%, 54%, and 83%, respectively.

Figures 8(a)–8(c) show the evolutions of toxicity, degradation, and mineralization during the solar photocatalytic degradations of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol (pH 5), respectively.

After the first 15 min of reaction, the concentrations and inhibition percentages of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol solutions were 21.9 (–10.07%), 14.11 (9.3%), and 11.85 (52%), respectively. However, considering the concentration of each compound and the dose-response curve shown in Fig. 7, the inhibitions should be 25%, 33.33%, and 77.72%, i.e., higher than those obtained after the photocatalytic treatment. This could be caused by the formation of intermediates acting as nutrients or toxicity antagonists, which counteracted the effect of the precursor.

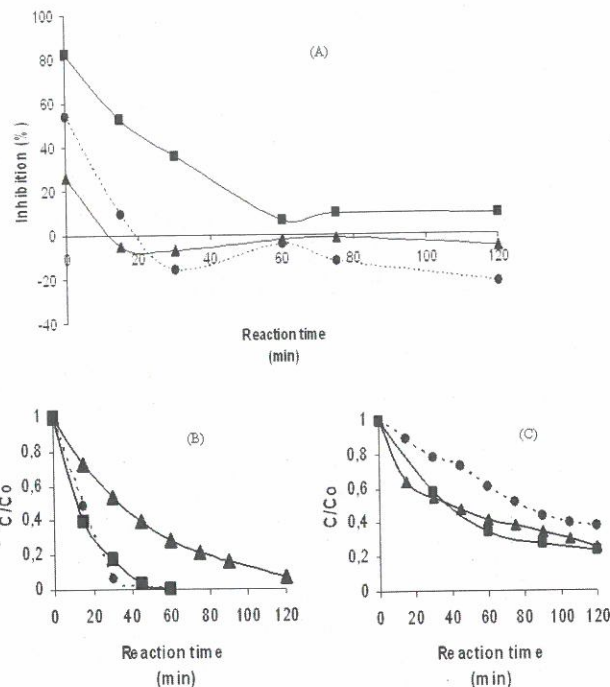


Fig. 8 Evolution of toxicity (a), degradation (b), and mineralization (c) of resorcinol (▲), pyrimethanil (●), and triadimenol (■) during their photocatalytic degradations (pH 5)

For example, after 15 min, the resorcinol solution was not toxic anymore, although a certain amount of resorcinol still remained. The pyrimethanil solution was not toxic after 20 min of irradiation, although mineralization was less than 25%. This suggests that the intermediates are clearly nontoxic and acted as nutrients or antagonists. However, after the total degradation of triadimenol (60 min of reaction), the solution is still slightly toxic (10%). In this case, one or various intermediates were toxic, although much less than triadimenol.

3.4 FTIR Studies. A molecule interaction with the catalyst surface can determine its degradation mechanism. FTIR studies performed in previous works have shown that the interaction of resorcinol with TiO_2 surface occurs through a hydrogen bond [18,19]:



FTIR spectra from the interaction of pyrimethanil and triadimenol with TiO_2 surface and the corresponding reference spectra are shown in Figs. 9 and 10.

In the pyrimethanil reference spectrum, the band at 1616 cm^{-1} attributed to the amine group disappears. After the interaction, new bands at 1603 cm^{-1} and 1593 cm^{-1} can be observed (Fig. 9). Additionally, an important change of the relative intensity of the bands attributed to symmetric and asymmetric ν_{CH_3} (1476 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , and 1341 cm^{-1}) vibrations is visible in the spectrum. Accordingly, the interaction of this molecule with TiO_2

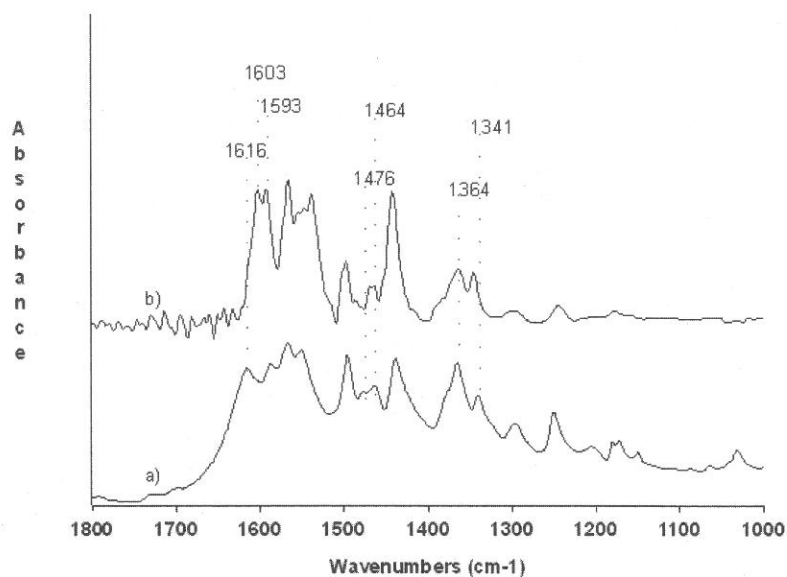


Fig. 9 FTIR spectra of pyrimethanil (a) and pyrimethanil+TiO₂ (b)

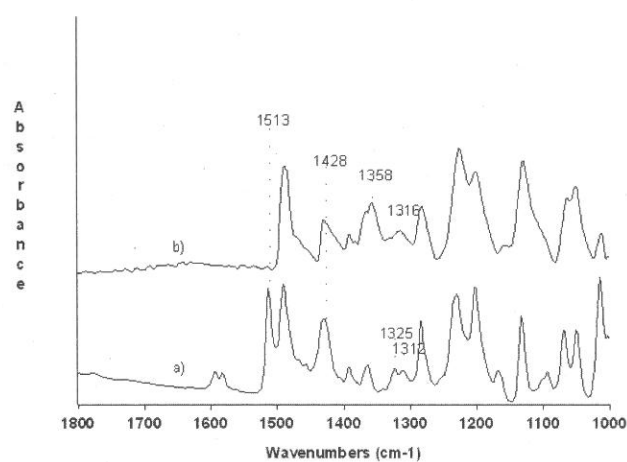
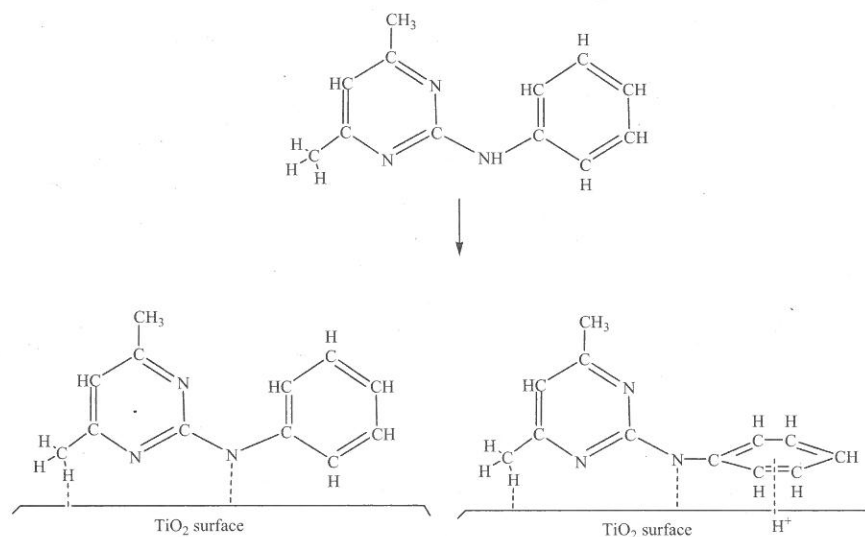


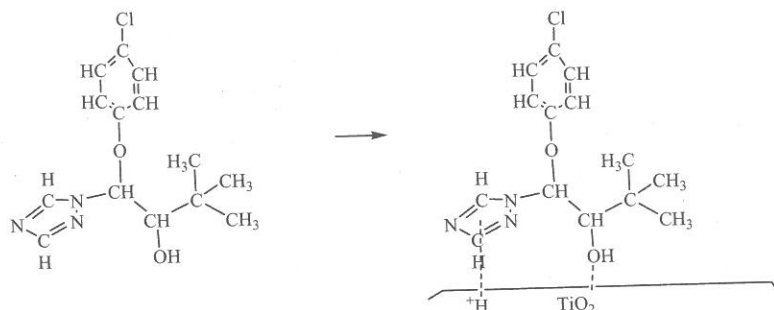
Fig. 10 FTIR spectra of triadimenol (a) and triadimenol+TiO₂ (b)

surface can be illustrated as follows:



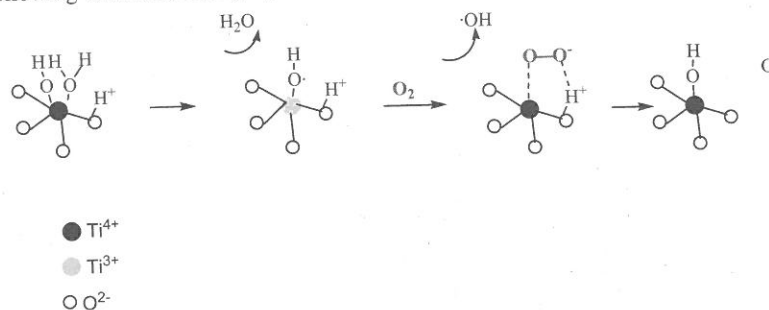
The following can be observed in the spectrum from the interaction of triadimenol with TiO_2 surface (Fig. 10):

- The band at 1513 cm^{-1} disappears and the relative intensity of the band at 1428 cm^{-1} changes. These bands are attributed to "quadrant stretching" and "semicircle stretching" vibrations of triazol [20].
- The formation of a new band at 1358 cm^{-1} and the shift of the bands at 1325 and 1312 cm^{-1} attributed to $\nu\text{CH-O}$ and δOH vibrations.
- In accordance with these observations, the triadimenol interaction with TiO_2 surface can be illustrated by means of the following scheme:



4 Discussion

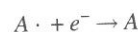
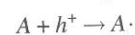
Several studies have revealed that the increment of the $p\text{H}$ makes the position of the valence and conduction bands to shift to more cathodic potentials by 59 mV per $p\text{H}$ unit [21,22]. This way, a $p\text{H}$ increment would favor the reaction of dissolved oxygen with the photogenerated electrons. Radicals $\text{O}_2^{\cdot-}$ take part in the regeneration of surface hydroxyl groups responsible for the formation of $\text{OH}\cdot$ radicals according to the following mechanism [23,24]:



Thus, the degradation rate increment of resorcinol in the presence of oxygen at higher $p\text{H}$ (Fig. 1) can be attributed to the conduction band potential augmentation. Nevertheless, in the absence of oxygen the hydroxyl groups responsible for the formation of $\text{OH}\cdot$ radicals are not regenerated, and at higher $p\text{H}$ the more cathodic position of the valence band hampers the formation of $\text{OH}\cdot$ radicals. As a consequence, degradation will be slower.

The degradation rate of pyrimethanil was also enhanced at higher $p\text{H}$, with and without oxygen, although oxygen was notably faster. This was not the case for triadimenol for which no clear effect of $p\text{H}$ was observed, and similar to the observed for pyrimethanil, in the presence of oxygen its degradation was also considerably faster. If the photocatalytic degradation of these mol-

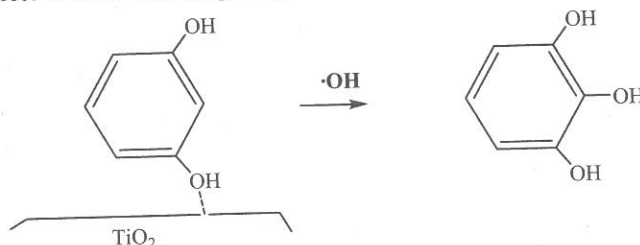
ecules occurs through their direct reaction with the photogenerated holes, as evidenced by the identification of some intermediates of their photocatalytic degradations, the absence of oxygen could enhance direct reduction processes of molecules oxidized by the holes, slowing down this way their degradation:



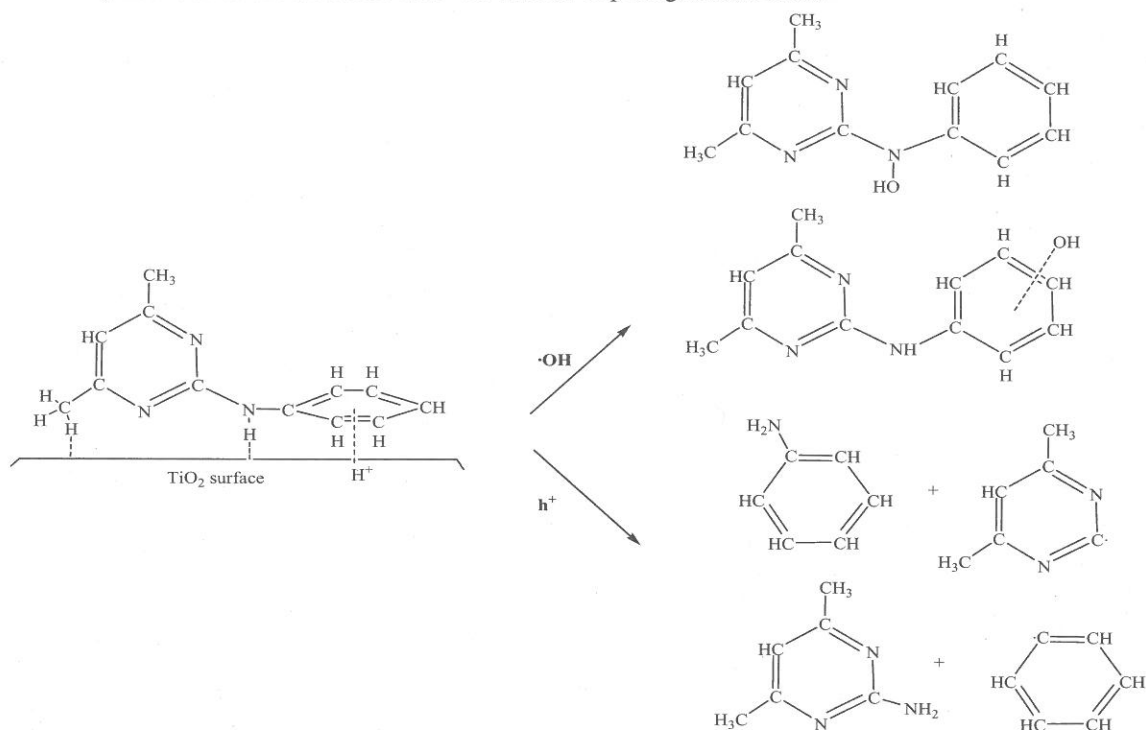
where A is a pyrimethanil or triadimenol.

According to the results obtained in these studies and those from literature, it can be concluded that the photocatalytic degradation of resorcinol, pyrimethanil, and triadimenol occurs through the following mechanisms:

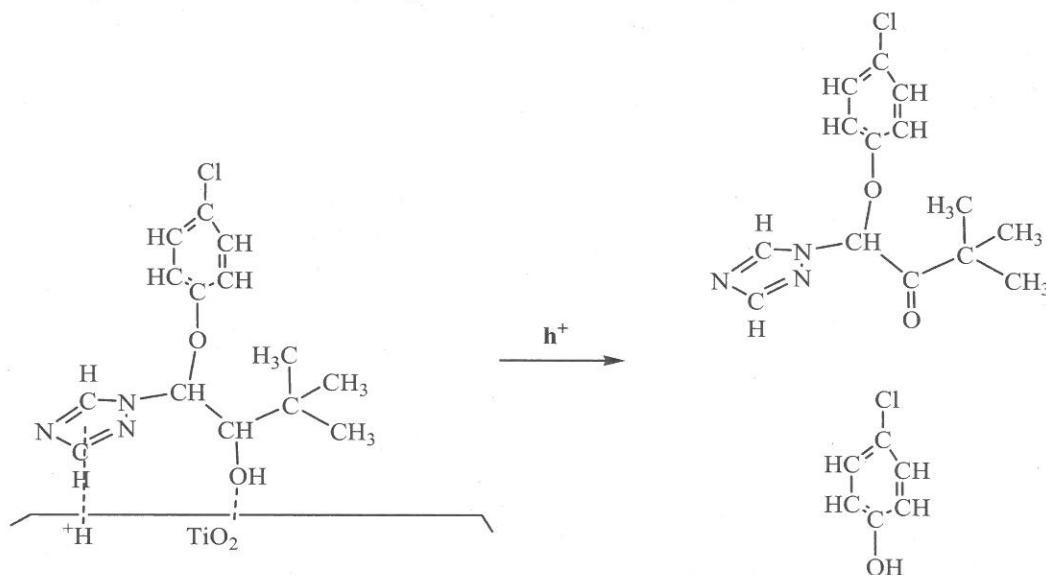
- Resorcinol. By means of the direct reaction with the photogenerated $\text{OH}\cdot$ radicals:



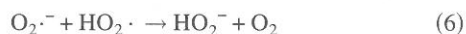
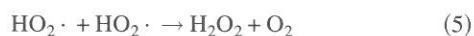
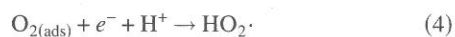
- Pyrimethanil. By means of its direct reaction with $\cdot\text{OH}$ radicals or photogenerated holes:



- Triadimenol. Through its direct reaction with photogenerated holes:



The studies in the presence of H_2O_2 have confirmed these mechanisms. This oxidant is present in different photocatalytic reactions:



The increment of the degradation rate of resorcinol provided by H_2O_2 has confirmed that resorcinol is degraded mainly by $\cdot\text{OH}$ radicals through reaction (8). However, this is not the case for triadimenol and pyrimethanil, as the presence of the oxidizer seems to hamper their photocatalytic degradation. In addition to

react with the photogenerated electrons through reaction (1) to give $\cdot\text{OH}$ radicals, H_2O_2 can react with holes (reactions (9) and (10)). As mentioned above, the degradation of pyrimethanil seems to be controlled by two different mechanisms, i.e., reaction with radicals and direct reaction with holes. Nevertheless, that of triadimenol seems to be controlled only by its reaction with holes. Thus, H_2O_2 could compete for holes and slow down the degradation of pyrimethanil and triadimenol.

Solar experiments with H_2O_2 have shown that pyrimethanil and triadimenol can be degraded by means of $\cdot\text{OH}$ radicals (reaction (2)). However, as indicated above, the reaction of H_2O_2 with the photogenerated electrons does not seem to be effective at the degradation of these compounds. This can be due to degradation mechanism changes caused by the interaction of these molecules with the catalyst surface. Consequently, if the molecule to be degraded is in contact with the surface, degradation will be controlled by its direct oxidation with holes, while in the bulk solution it is controlled by the radicals.

In addition to this, toxicity studies have indicated that under the experimental conditions employed in this study, no complete mineralization is required for the photocatalytic treatment of wastewaters containing pyrimethanil or resorcinol. In these cases, the solution was detoxified after only 30 min of reaction. This was not the case for triadimenol, as toxicity was reduced by 92% after 60 min of reaction, without any further reduction after 2 h, probably due to toxic intermediates.

5 Conclusions

The degradation mechanisms of triadimenol and pyrimethanil are determined by their sort of interaction with TiO_2 surface.

The effect of pH, the presence of oxygen or H_2O_2 , was different on each compound and seemed to depend on their degradation mechanism, i.e., if controlled by $\cdot\text{OH}$ radical attack by direct reaction with holes.

The photocatalytic treatment of resorcinol and pyrimethanil eliminated their toxicity in only 30 min and reduced that of triadimenol by 92% in 60 min of reaction.

The majority of the intermediates generated acted as nutrients or antagonists, which counteracted the toxic effect of the parental compound.

Acknowledgment

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (BQU2001-3872-CO2-02 Researcher project and Research contract through Ramón and Cajal Program 2003) and to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for further funding Research project (PI2001/131). Also, we are grateful to Basf Agro and Bayer Agro-science by the supply of the pesticides.

References

- [1] Noorjahan, M., Pratap Reddy, M., Durga Kumari, V., Lavédrine, B., Boule, P., and Subrahmanyam, M., 2003, "Photocatalytic Degradation of H-Acid Over a Novel TiO_2 Thin Film Fixed Bed Reactor and in Aqueous Suspensions," *J. Photochem. Photobiol., A*, **156**, pp. 179–187.
- [2] Pill Cho, S., Chang Hong, S., and Hong, S., 2002, "Photocatalytic Degradation of the Landfill Leachate Containing Refractory Matters and Nitrogen Compounds," *Appl. Catal., B*, **39**(2), pp. 125–133.
- [3] Arslan Alaton, I., and Balcioglu, I., 2001, "Photochemical and Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Waste Vinylsulphone Dyes: A Case Study With Hydrolyzed Reactive Black 5," *J. Photochem. Photobiol., A*, **141**(2–3), pp. 247–254.
- [4] Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Péringier, P., and Pulgarin, C., 2000, "Photochemical Versus Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon," *Appl. Catal., B*, **27**(3), pp. 153–168.
- [5] Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., and Vekris, X. E., 1999, "The Effect of Operational Parameters and TiO_2 -Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes," *Catal. Today*, **54**(1), pp. 119–130.
- [6] Chu, H., and Yizhong, W., 1999, "Decolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treated Azo Dyes and Wool Textile Wastewater," *Chemosphere*, **39**(12), pp. 2107–2115.
- [7] Ksibi, M., 2003, "Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols Over UV Irradiated TiO_2 ," *J. Photochem. Photobiol., A*, **159**, pp. 61–70.
- [8] APHA, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- [9] Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D. A., 2000, "Titanium Dioxide Photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol., C*, **1**, pp. 1–21.
- [10] Muruganandham, M., and Swaminathan, M., 2004, "Solar Photocatalytic Degradation of a Reactive Azo Dye in TiO_2 -Suspension," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **81**(4), pp. 439–457.
- [11] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabinidoo, B., Palanichamy, M., and Murugesan, V., 2003, "Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO_2 ," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**(1) pp. 65–82.
- [12] Hirakawaand, T., and Nosaka, Y., 2002, "Properties of $\cdot\text{O}_2^-$ and $\cdot\text{OH}$ Formed in TiO_2 Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H_2O_2 and Some Ions," *Langmuir*, **18**(8), pp. 3247–3254.
- [13] Jenny, B., and Pichat, P., 1991, "Determination of the Actual Photocatalytic Rate of Hydrogen Peroxide Decomposition Over Suspended Titania. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood Form," *Langmuir*, **7**(5), pp. 947–954.
- [14] Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Baudin, I., and Laine, J.-M., 2004, "Effect of Hydrogen Peroxide on the Destruction of Organic Contaminants-Synergism and Inhibition in a Continuous-Mode Photocatalytic Reactor," *Appl. Catal., B*, **50**(4), pp. 259–269.
- [15] Pichat, P., Vannier, S., Dussaud, J., and Rubis, J., 2004, "Field Solar Photocatalytic Purification of Pesticides-Containing Rinse Waters From Tractor Cisterns Used for Grapevine Treatment," *Sol. Energy*, **77**(5), pp. 533–542.
- [16] Sakkas, V. A., Arabatzis, I. M., Konstantinou, I. K., Dimou, A. D., Albanis, T. A., and Falaras, P., 2004, "Metolachlor Photocatalytic Degradation Using TiO_2 Photocatalysts," *Appl. Catal., B*, **49**(3), pp. 195–205.
- [17] Bozzi, A., Dhananjeyan, M., Guasquillo, I., Parra, S., Pulgarin, C., Weins, C., and Kiwi, J., 2004, "Evolution of Toxicity During Melamine Photocatalysis With TiO_2 Suspensions," *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**(1), pp. 179–185.
- [18] Araña, J., Fernández Rodríguez, C., González Díaz, O., Herrera Melián, J. A., and Pérez Peña, J., 2005, "Role of Cu in the CuTiO_2 Photocatalytic Degradation of Dihydroxybenzenes," *Catal. Today*, **101**, pp. 261–266.
- [19] Araña, J., Doña Rodríguez, J. M., González Díaz, O., Herrera Melián, J. A., Fernández Rodríguez, C., and Pérez Peña, J., 2006, "The Effect of Acetic Acid on the Photocatalytic Degradation of Catechol and Resorcinol," *Appl. Catal., A*, **299**, pp. 274–284.
- [20] Colthup, N. B., Daly, L. H., and Wiberley, S. E., 1973, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic, New York.
- [21] Ward, M. D., White, J. R., and Bard, A. J., 1983, "Electrochemical Investigation of the Energetics of Particulate Titanium Dioxide Photocatalysts. The Methyl Viologen-Acetate System," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, pp. 27–31.
- [22] Chen, D., and Ray, A. K., 2001, "Removal of Toxic Metal Ions From Wastewater by Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, pp. 1561–1570.
- [23] Munuera, G., Rives-Arnau, V., and Saucedo, A., 1979 "Photo-Adsorption and Photo-Desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO_2 Surfaces. Part I Role of Hydroxyl Groups in Photo-Adsorption," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, pp. 736–747.
- [24] González-Elipé, A. R., Munuera, G., and Soria, J., 1979, "Photo-Adsorption and Photo-Desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO_2 Surfaces. Part 2 Study of Radical Intermediates by Electron Paramagnetic Resonance," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, pp. 748–761.

Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides

J. Araña ^{*}, C. Garriga i Cabo, C. Fernández Rodríguez, J.A. Herrera Melián,
J.A. Ortega Méndez, J.M. Doña Rodríguez, J. Pérez Peña

*Grupo de Fotocatálisis y Electroquímica Aplicada al Medio-Ambiente (FEAM) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria,
Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C., Spain
CIDIA, Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Campus Universitario de Tafira,
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas, España, Spain*

Received 29 June 2007; received in revised form 2 October 2007; accepted 3 October 2007
Available online 19 November 2007

Abstract

In the present work the photocatalytic and biological degradation of two commercial mixtures of pesticides (Folimat and Ronstar) and two fungicides (pyrimethanil and triadimenol) has been studied. The evolution of some components of these commercial products (dicofol, tetradifon and oxadiazon) and that of the two fungicides has been monitored by means of HPLC, GC–MS, TOC and toxicity (*Lemna minor* toxicity test) measurements. The photocatalytic method was able to degrade dicofol, tetradifon, pyrimethanil, triadimenol and the components of Ronstar with the exception of oxadiazon. In addition to this, the photocatalytic method eliminated pyrimethanil toxicity and reduced that of triadimenol by a 90%, Ronstar by a 78% and Folimat by an 87%. Nevertheless, the wetland reactors alone could reduce the toxicity of only the former.

Finally, the proper dosage of the water containing the pesticides to a photocatalytic reactor followed by a wetland reactor resulted to be the most successful strategy for the detoxification of the studied compounds and their mixtures.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Photocatalysis; Pesticides; Toxicity; Wetland reactors

1. Introduction

Conventional agriculture relies on the use of many different types of pesticides (insecticides, fungicides, nematocides, etc.) to increment the production of food for a quickly increasing population. However, pesticides have also generated environmental and health awareness because of their effects as hormonal disrupters and/or carcinogenicity. They can also enter the natural trophic chains through irrigation and contaminated water used to wash

food and containers. In addition to this, bioaccumulation and biomagnification can lead to hazardous concentrations in humans.

Due to these facts, the attention paid by the scientific community to establish degradation mechanisms and techniques for treating wastewater containing pesticides has grown considerably in the last decades. Biological and physical–chemical techniques have been tested and the photocatalytic methods are successfully applied (Essam et al., 2006, 2007).

Although the biological methods offer some advantages such as their low cost and easy operation, most studies concerning the treatment of pesticides have concluded that they are not adequate due to the low biodegradability of these pollutants (Blake, 1999; Herrmann, 1999; Litter, 1999; Vidal and Mogyorodi, 1999; Alfano et al., 2000;

^{*} Corresponding author. Address: CIDIA, Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Campus Universitario de Tafira, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas, España, Spain. Tel.: +34 928 45 72 99; fax +34 928 45 73 01.

E-mail address: jaranaesp@hotmail.com (J. Araña).

Fujishima et al., 2000; Li et al., 2001; Topalov et al., 2001; Gonçalves et al., 2006; Bavcon Kralj et al., 2007; Chen and Liu, 2007). However, the photocatalytic methods have achieved remarkable improvements, as many studies indicate that many pesticides are readily photodegradable (Pelizzetti et al., 1990; Muneer and Bahnemann, 2002; Horikoshi and Hidaka, 2003; Bianchi et al., 2006; Qamar et al., 2006). Nonetheless, in many studies the effect of treatment on the sample's toxicity has not been evaluated. This is a very important point because even if the parent compound is completely eliminated, the generated intermediates and/or products can be more toxic. In this sense, the use of common duckweed is recommended for testing aquatic phytotoxicity of different pollutants such as herbicides, industrial and municipal wastewaters, metals (Wang and Williams, 1986) and organic compounds (King and Coley, 1985). The test is considered to be simple, sensitive and inexpensive (Wang, 1990).

Macrophyte-based treatment systems such as constructed wetlands have gained international attention during the last two decades due to their simplicity, low construction costs and maintenance requirements (Hammer, 1989; Hadad et al., 2006; Maine et al., 2007). However, much of the research on this field has been devoted to determine the effectivity of constructed wetlands to treat household effluents and discharges from small communities. Constructed wetlands have been used for the treatment of industrial wastewater, such as oil refining industry (Altmann et al., 1989), wood impregnation factory containing PAHs, BTX and phenolic compounds (Hine and Pilidis, 1995), phenantrene (Machate et al., 1997), chlorpyrifos (Moore et al., 2002), different xenobiotics including some pesticides (Cheng et al., 2002) and trichloroethylene (Bankston et al., 2002). Yet, not much information is available on the use of wetlands and wetlands plants for the treatment of industrial waters containing toxic organics.

The combination of photocatalytic techniques and constructed wetlands can be an interesting alternative for the treatment of toxic, non-biodegradable pollutants such as pesticides. In this paper, the results of the degradation of two commercial pesticides (Ronstar and Folimat) and two widely used fungicides (pyrimethanil and triadimenol), by means of TiO_2 -photocatalysis and wetland reactors will be presented. The evolution of total organic carbon (TOC), the concentration of the parent compounds and toxicity were used to evaluate the effect of each treatment. The best strategies for the combination of the methods will be also discussed.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Pyrimethanil (Ref no. 236999, 99.6%) and triadimenol (lot 0408403002, 96%) were supplied from BASF Agro and Bayer Agrosience, respectively. Ronstar (a commer-

cial mixture mainly composed of oxadiazon (25%), cyclohexanone and aromatic hydrocarbons) and Folimat (a commercial mixture composed of Dicolol (16%), Tetradiol (6%) and Omatoate (30%)) were supplied from Aventis CropScience España S.A. and Bayer. pH was adjusted with diluted H_2SO_4 from Scharlau (AC20071, $96 \pm 0.1\%$). Methanol (ME0315, 99.98%), dichloromethane (CL0347), acetonitrile (AC0329, 99.85%) and acetic acid (AC0343, 99.5%) were from Scharlau.

2.2. Wastewater samples

Wastewater from a natural wastewater treatment facility located in the Campus and consisting of a combination of pond and wetland was used as inoculum. Table 1 shows its features.

2.3. Photocatalytic reactor

Photocatalytic studies were carried out in aqueous suspensions containing 30 mg l^{-1} of the compound and 1 g l^{-1} catalysts (Degussa P-25 TiO_2 powder, 80% anatase and 20% rutile) in 250 ml glass vessels. These reactors were continuously stirred and air-bubbled (100 ml min^{-1}). All the photocatalytic experiments were performed in distilled water, individually with each pesticide or commercial mixture, at 25°C and pH 5. The organics chemisorption on the catalyst surface was stimulated by air-bubbling and stirring for 10 min before switching on the UV-lamp.

A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15-W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum at 365 nm) was used as UV source. The lamp was located at 0.1 m from the photocatalytic reactor to provide a total incident light flux of $2.45 \times 10^{-4} \text{ photons mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.4. Wetland reactors

Wetland mesocosm experiments were performed in $0.37 \times 0.20 \times 0.25 \text{ m}$ (length–width–height) plastic containers. Every container was filled with gravel (mean diameter: 0.03–0.05 m) up to about 0.17 m ($\sim 46 \text{ kg}$). Recirculation

Table 1
Chemical features of the partially treated wastewater used in the wetland reactors

Parameter	
BOD ₅	39 mg l^{-1}
COD	140 mg l^{-1}
TOC	36 mg l^{-1}
pH	7.9
Electrical conductivity	2.4 dS m^{-1}
Turbidity	32 NTU
Suspended solids	40 mg l^{-1}
NH_4^+	119 mg l^{-1}
PO_4^{3-}	25 mg l^{-1}
SO_4^{2-}	52 mg l^{-1}

was achieved by using water pumps with a nominal water flow of 350 l h^{-1} . Three different reactors were used to determine the effect of the presence of different plant species: one with only gravel and no plants, one with gravel and four mats of common reed and another one with gravel and four mats of papyrus.

A commercial fertilizer (1 g l^{-1} , pH 7) from Kemira (Finland) containing 5% N-NO_3^- , 8% N-NH_4^+ , 1.5% ammonium citrate, 11.5% P_2O_5 , 21% K_2O and 23% SO_3 , was added to each reactor in every assay. The mean heterotrophic bacteria population (APHA, 2005) in the reactors was $1.1 \pm 0.3 \times 10^5 \text{ CFU g}^{-1}$ of gravel. The reactors were kept in recirculation for 15 days before adding the spiked pesticides.

Concentrated standard solutions of the pesticides were added directly to the wetland reactors to achieve an initial concentration of about 30 mg l^{-1} .

2.5. Photocatalytic/wetland system

The combined photocatalytic–biological studies in continuous were performed in the system illustrated in Fig. 1. This system consisted of a bottle containing the solution of pesticide (30 mg l^{-1}) at pH 5. This solution was continuously pumped at a flow rate of $0.5 \text{ mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ into the photocatalytic reactor. The resulting hydraulic residence time was 2 h. The photocatalytic reactor contained 200 ml of water with TiO_2 (1 g l^{-1}) at pH 5, an air pump and a UV-lamp as described above and a membrane. This membrane is located in the lower part of the reactor to retain the catalyst from the effluent. The photocatalytically treated sample was then neutralised and pumped into a 2-l wetland reactor filled with partially treated wastewater (Table 1) that provided a bacterial concentration in the range of that indicated in Section 2.4.

2.6. Analytical procedures

Remaining parent compounds concentrations at different reaction times were HPLC-measured using a Macherey-Nagel CC 250/4 NUCLEOSIL 100-5 PROTECT 1 and an acetonitrile–water–acetic acid (60:39.6:0.4 in studies with pyrimethanil and triadimenol) and (40:59.6:0.4 in study with resorcinol) mobile phase, using a UV detector ($\lambda = 270, 224 \text{ nm}$).

The toxicity of samples was determined by using the *Lemna minor* toxicity test (APHA, 2005). Glass Petri dishes containing 13 ± 2 fronds of common duckweed (*L. minor*) were placed under constant visible radiation (one 18-W fluorescence tube placed approximately 25-cm above the test chambers) for $96 \pm 2 \text{ h}$ in a chamber with an ambient temperature of $23 \pm 1^\circ \text{C}$. Four replicates were used for each sample, i.e., a control without pollutant and samples taken at different reaction times or pollutant concentrations. To 50 ml of solution, 15 drops of concentrated nutrient solutions were added. To each dish 10 ml of sample at pH 7.5–8 were added.

Total organic carbon (TOC), total carbon (TC) and inorganic carbon (IC) were measured by using a TOC Shimadzu 5000-A.

Growth inhibition percentage (*I*) was calculated with respect to the control without pollutant according to: $I (\%) = 100 \times C - T \times C^{-1}$, where *C* and *T* are the frond number mean increments for the control and the sample, respectively.

GC–MS analyses were performed by using a Varian Saturn 2000 GC/MS/MS. Data acquisition and processing and instrument control were performed by Saturn GC/MS Workstation software. The analytical column connected to the system was a Varian-5m (5% diphenyl-dimethylsiloxane) $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$, $0.25 \mu\text{m}$ film thickness, a split–splitless injector was used in splitless mode. The injector temperature was 250°C , and the injection volume was $2.0 \times \mu\text{l}$. An electronic pneumatic control (EPC) system provided a He constant flow rate of 1.0 ml min^{-1} . The oven temperature program was 1.0 min at 60°C , $25^\circ \text{C min}^{-1}$ to 180°C , $5^\circ \text{C min}^{-1}$ to 240°C (5 min), and the transfer line temperature, 280°C . Electron impact (EI) mass spectra were obtained at 70 eV and monitored from 20 to 300 m z^{-1} . The trap and manifold temperatures were fixed at 199 and 53°C , respectively.

For GC–MS analysis two different extraction methods were used. On the one hand, SPE Envicarb cartridges (non-porous GCB, $40\text{--}100 \mu\text{m}$ particle size, $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ surface area; Supelco, Bellefonte, PA). The samples were extracted using a Visiprep Vacuum Manifold (Supelco, Bellefonte, PA), the analytes were eluted with $2 \times 4 \text{ ml}$ of dichloromethane–methanol (80:20). The eluate was evaporated to dryness, at 30°C , under a gentle stream of nitrogen and dissolved again by sonication in 1 ml of ethyl acetate. On the other hand, a $85\text{-}\mu\text{m}$ polyacrylate SPME fiber (Supelco, Bellefonte, PA) was used. 0.5 g of NaCl was added to 5 ml of sample. The adsorption time was 20 min and the

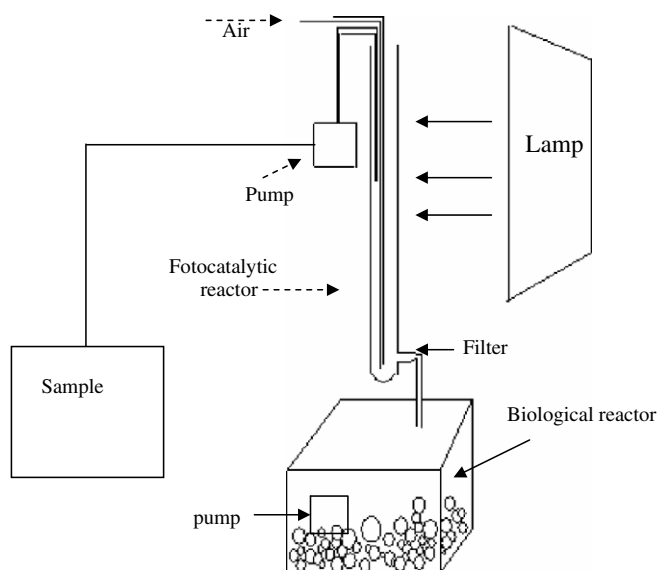


Fig. 1. Combined photocatalytic–biological reactor system.

desorption time was 3 min. These sampling times and amount of NaCl were varied in the preliminary work.

The measured parameters of the partially treated wastewater to fill up the wetland reactors were determined according to Standard Methods (APHA, 2005).

3. Results and discussion

3.1. Toxicity studies

Fig. 2 shows the results from the toxicity tests of the pollutants to *L. minor*. As can be observed, Ronstar is the most toxic product evaluated, as at concentrations above 10 mg l^{-1} growth inhibition was higher than 90%. Triadimenol exerted a fast inhibition at concentrations below 10 mg l^{-1} . However, at higher concentrations toxicity increased more slowly. In addition to this, Folimat inhibition at low concentrations was slower than those of Ronstar and triadimenol, although at higher concentrations it was quite similar to that of the former. The case of pyrimethanil is different because its effect on growth inhibition was progressive and weaker than those of the other compounds.

3.2. Photocatalytic treatments

In these studies the initial concentration of all the pesticides was 30 mg l^{-1} . Figs. 3–5 show the evolution of mineralization measured as TOC (Fig. 3), degradation (Fig. 4) and toxicity (Fig. 5) versus treatment time during the degradation of the individual pesticides or commercial mixtures studied. Pyrimethanil and triadimenol were readily mineralised during the first 90 min of irradiation (Fig. 3), after which mineralization has slowed down. TOC reductions for Ronstar and Folimat were progressive and slower than those of the former compounds. As mentioned in the Section 2, the individual concentrations of pyrimethanil and triadimenol were determined by HPLC (Fig. 4), while those of oxadiazon (present in Ronstar), dicofol and tetradifon (present in Folimat) by GC–MS (Fig. 4). The

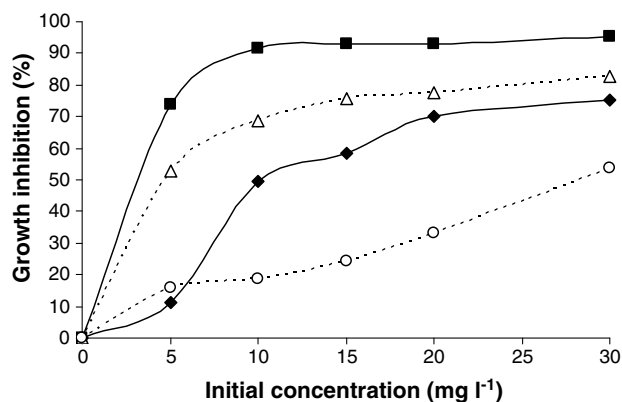


Fig. 2. *Lemna minor* toxicity test results for Folimat (◆), Ronstar (■), pyrimethanil (○) and triadimenol (Δ).

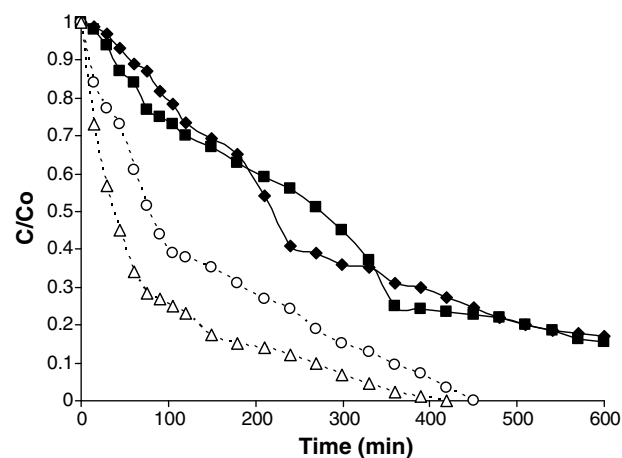


Fig. 3. TOC evolution during the photocatalytic treatment of Folimat (◆), Ronstar (■), pyrimethanil (○) and triadimenol (Δ).

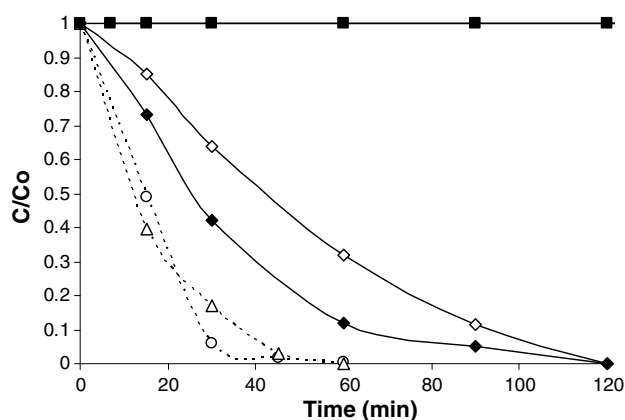


Fig. 4. Evolution of the concentrations of oxadiazon (■), pyrimethanil (○), triadimenol (Δ), dicofol (◇) and tetradifon (◆) during their photocatalytic treatment.

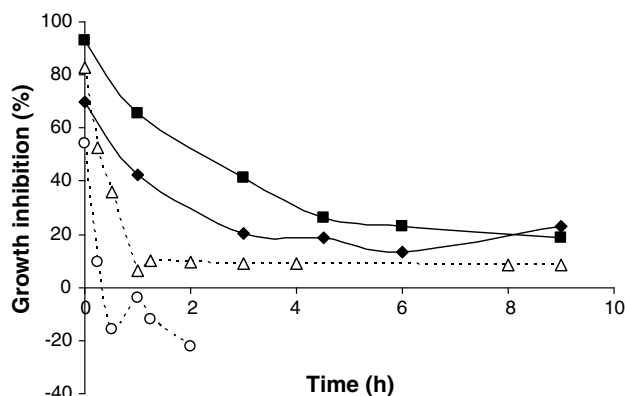


Fig. 5. Evolution of growth inhibition during the photocatalytic treatment of Folimat (◆), Ronstar (■), pyrimethanil (○) and triadimenol (Δ).

degradations of pyrimethanil, triadimenol, dicofol and tetradifon were fast as after 45 and 120 min of irradiation the two latter and the two former compounds, respectively, had been already degraded. However, oxadiazon seems not to be photocatalytically degradable. The slope change

observed in the pyrimethanil and triadimenol mineralization curves (Fig. 3) coincide when both compounds are completely degraded (Fig. 4). This suggests that mineralization was initially controlled by the parent compounds. Nonetheless, when they became completely degraded, mineralization was controlled by intermediates. The photocatalytic degradation of these types of compounds has been described to occur mainly by means of $\cdot\text{OH}$ radical attack (Lhomme et al., 2007) or by means of direct oxidation by the photogenerated holes. The efficiency of photocatalytic processes is determined, among other aspects by the accessibility of the molecule to be degraded to the catalyst surface (adsorption) and by its affinity for the photogenerated radicals. The experimental conditions used in this work seem not to favour the photocatalytic degradation of oxadiazon, differently from the observed for the other molecules tested. Nevertheless, cyclohexanone and aromatic hydrocarbons are described as photocatalytically degradable (Lin and Valsaraj, 2003; Brusa et al., 2007; Fornal and Giannotti, 2007). Thus, the observed TOC reduction when treating Ronstar is attributed to the degradation of such compounds. Consequently, the low or nil photodegradability of oxadiazon can be attributed to its low adsorption on TiO_2 surface.

To evaluate the efficiency of the photocatalytic treatments at the detoxification of wastewater containing these pesticides, toxicity was also monitored during the process (Fig. 5). As can be observed, after the first 15 min of reaction, the remaining concentrations and growth inhibition percentages for pyrimethanil and triadimenol were 14.11 mg l^{-1} , 9.3% and 11.85 mg l^{-1} , 52%, respectively. However, due to the concentration of each compound, the expected inhibitions should be higher than those obtained from the photocatalytic treatments, 33.33% and 77.72% (Fig. 2), respectively. This could be due to the formation of intermediates that act as nutrients and counteract the toxicity of the parent compounds. This effect could be attributed to the nitrogen atoms contained in these molecules which can yield nitrate ions during their degradation. The solution of pyrimethanil was detoxified after 20 min of irradiation although the resulting mineralization reduction was below 25%. This indicates that the intermediates formed are not toxic and/or can act as nutrients. Nonetheless, after the complete elimination of triadimenol the solution remained toxic (10% growth inhibition). In this case, any of the generated intermediates or products was toxic, although less than triadimenol.

The commercial mixtures Ronstar and Folimat required 6 h of irradiation to achieve 22% and 13% toxicity reductions, respectively. At longer irradiation times, no further toxicity reductions were achieved.

3.3. Biological treatments

The effect of the biological treatments on the toxicity of the four pesticides was also studied. The experiments with

each compound were performed in the three wetland reactors previously described in the experimental section. The reactors contained similar bacterial biomass. No differences were observed among the different wetland reactors indicating that under the experimental conditions employed, the presence of the plant species tested did not affect degradation. Results from the reactor containing only gravel are shown in Fig. 6. As can be observed, pyrimethanil, triadimenol and Ronstar were not degraded as no toxicity or TOC reductions were noticed. Nonetheless, the complete detoxification of Folimat was achieved in 10 h, suggesting the capability of constructed wetlands for the elimination of this commercial formulation from agricultural runoff.

3.4. Photocatalytic–biological combined treatments

Given that the photocatalytic and biological treatments alone did not achieve complete and efficient detoxification of all the pesticides studied, their combination was then tested in batch and continuous experiments (Fig. 7).

One of the batch experiments consisted of treating the pesticides by photocatalysis for 1 h to achieve growth inhibitions of pyrimethanil, triadimenol, Ronstar and Folimat of −4%, 6.5%, 65.3% and 42.3%, respectively. Then, the so treated samples were filtered and introduced in the biological reactors. After 12 h, toxicities for pyrimethanil, triadimenol and Folimat were below 1% (Fig. 7). Nevertheless, after 72 h no toxicity reduction was observed for Ronstar. As indicated above, oxadiazon which is a component of Ronstar, was not degraded by TiO_2 -photocatalysis under the experimental conditions employed and its presence in the treated sample can be responsible for the observed inhibition of the biological degradation.

Experiments in continuous were carried out in the system illustrated in Fig. 1. The resulting toxicity for all the pesticides was below 1% (Fig. 7). It is also interesting to underline that the direct dosage of the pesticides to the bio-

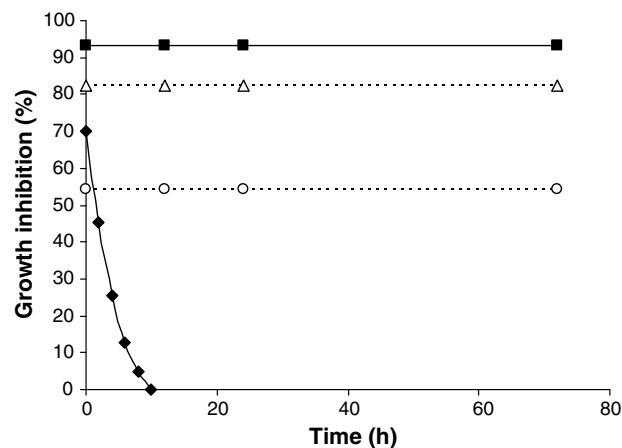


Fig. 6. Toxicity evolution in the biological reactors for Folimat (♦), Ronstar (■), pyrimethanil (○) and triadimenol (Δ).

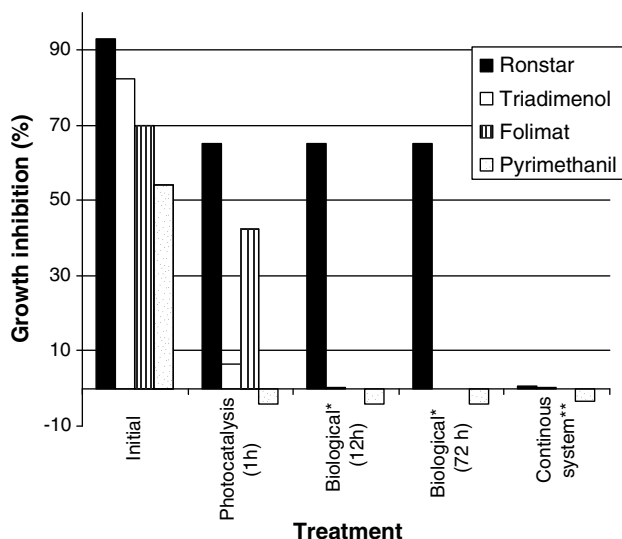


Fig. 7. Toxicity evolution after consecutive photocatalytic (1 h) and biological (12 and 72 h) treatments. Results from the combined photocatalytic–biological treatment in continuous are also shown. *After photocatalytic treatment; **0.5 mg l⁻¹ min⁻¹.

logical reactor without previous photocatalytic treatment did not provide any TOC or toxicity reduction, reinforcing the idea of the need of this pre-treatment.

Finally, the same experiment in continuous with the combined system was performed with a mixture of all pesticides studied at the same loading rate. The resulting toxicity was again lower than 1%.

4. Conclusions

Four different pesticide products were treated by means of biological methods consisting of wetland reactors with and without plants. Only Folimat was found to be biodegradable. Nonetheless, the photocatalytic methods were very efficient at the degradation and toxicity reduction of pyrimethanil, triadimenol and the commercial mixture Folimat. The toxicity of Ronstar was reduced by 78% but the component oxadiazon was not degraded. It must be also indicated that the photocatalytic treatment alone was not able of eliminating the toxicity of the solutions of triadimenol and Folimat.

The best results regarding toxicity reduction were achieved by combining photocatalytic and biological methods and the continuous dosage of the sample.

Acknowledgements

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (CTQ2004-05734-CO2-01 and Ramón y Cajal Program 2003), to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for further funding (PI2003/050).

References

- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R., Goslich, R., 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* 58, 199–230.
- Altmann, B.R., Lilie R.H., Nowak, K.E., Schulz-Berendt, V., 1989. Macrophyte-based biological treatment of effluents from a petroleum tank farm. DGMK Project 388, Hamburg, Germany.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. Washington, DC, USA.
- Bankston, J.L., Sola, D.L., Komor, A.T., Dwyer, D.F., 2002. Degradation of trichloroethylene in wetland microcosms containing broad-leaved cattail and eastern cottonwood. *Water Res.* 36, 1539–1546.
- Bavcon Kralj, M., Franko, M., Trebše, P., 2007. Photodegradation of organophosphorus insecticides – investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere* 67, 99–107.
- Bianchi, C.L., Pirola, C., Ragaini, V., Selli, E., 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Appl. Catal. B – Environ.* 64, 131–138.
- Blake, D.M., 1999. Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewal Energy Laboratory, USA.
- Brusa, M.A., Di Iorio, Y., Churio, M.S., Grela, M.A., 2007. Photocatalytic air oxidation of cyclohexane in CH₂Cl₂–C₆H₁₂ mixtures over TiO₂ particles: an attempt to rationalize the positive effect of dichloromethane on the yields of valuable oxygenates. *J. Mol. Catal. A – Chem.* 268, 29–35.
- Chen, S.F., Liu, Y.Z., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 67, 1010–1017.
- Cheng, S., Vidakovic-Cifrek, Z., Grosse, W., Karrenbrock, F., 2002. Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland. *Chemosphere* 48, 415–418.
- Essam, T., Hamid, Z., Aly Amin, M., El Tayeb, O., Mattiasson, B., Guieysse, B., 2006. Sequential UV-biological degradation of chlorophenols. *Chemosphere* 63, 277–284.
- Essam, T., Aly Amin, M., El Tayeb, O., Mattiasson, B., Guieysse, B., 2007. Sequential photochemical–biological degradation of chlorophenols. *Chemosphere* 66, 2201–2209.
- Fornal, E., Giannotti, C., 2007. Photocatalyzed oxidation of cyclohexane with heterogenized decatungstate. *J. Photochem. Photobiol. A* 188, 279–286.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C* 1, 1–21.
- Gonçalves, C., Dimou, A., Sakkas, V., Alpendurada, M.F., Albanis, T.A., 2006. Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation. *Chemosphere* 64, 1375–1382.
- Hadad, H.R., Maine, M.A., Bonetto, C.A., 2006. Macrophyte growth in a pilot-scale constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Chemosphere* 63, 1744–1753.
- Hammer, D.A., 1989. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Municipal, Industrial and Agricultural. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53, 115–129.
- Hine, N.R., Pilidis, G.A., 1995. An assessment of efficiency of a macrophyte-based biological treatment plant to treat wastewater from a wood impregnation factory. *Fresen. Environ. Bull.* 4, 630–635.
- Horikoshi, S., Hidaka, H., 2003. Non-degradable triazine substrates of atrazine and cyanuric acid hydrothermally and in supercritical water under the UV-illuminate photocatalytic cooperation. *Chemosphere* 51, 139–142.
- King, J.M., Coley, K.S., 1985. Toxicity of aqueous extracts of natural and synthetic oils to three species of Lemna. *Spec. Tech. Publ.* 891, American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, PA.
- Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D., 2007. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. *J. Photochem. Photobiol. A* 188, 34–42.

- Li, X., Cabbage, J.W., Jenks, W.S., 2001. Variation in the chemistry of TiO_2 -mediated degradation of hydroxy and methoxy benzenes. Electron transfer and HOads initiated chemistry. *J. Photochem. Photobiol. A* 143, 69–85.
- Lin, H.F., Valsaraj, K.T., 2003. Titania thin film annular photocatalytic reactor for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dilute water streams. *J. Hazard. Mater.* 99, 203–219.
- Litter, M.I., 1999. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B – Environ.* 23, 89–114.
- Machate, T., Noll, H., Behrens, H., Kettrup, A., 1997. Degradation of phenathrene and hydraulic characteristics in a constructed wetland. *Water Res.* 31, 554–560.
- Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H.R., Sánchez, G., Bonetto, C.A., 2007. Removal efficiency of a constructed wetland for wastewater treatment according to vegetation dominance. *Chemosphere* 68, 1105–1113.
- Moore, M.T., Schulz, R., Cooper, C.M., Smith, J.S., Rodgers, J.H., 2002. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere* 46, 827–835.
- Muneer, M., Bahnemann, D., 2002. Semiconductor-mediate photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension. *Appl. Catal. B – Environ.* 36, 95–111.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Paramauro, E., Zerbini, O., Tosato, M.L., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559.
- Qamar, M., Muneer, M., Bahnemann, D., 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Environ. Manage.* 80, 99–106.
- Topalov, A., Abramovic, B., Molnar, D.G., Csanadi, J., Arcson, O., 2001. Photocatalytic degradation of the herbicide, 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA) over TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A* 140, 249–253.
- Vidal, A., Mogyorodi Jr., Z., 1999. Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Appl. Catal. B – Environ.* 21, 259–267.
- Wang, W., 1990. Literature review on duckweed toxicity testing. *Environ. Res.* 52, 7–22.
- Wang, W., Williams, J.M., 1986. Toxicity tests of aquatic pollutants by using common duckweed. *Environ. Pollut. (Ser. B)* 11, 1–14.

Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes

J. Araña^{*}, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz,
J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña

*Parque Científico y Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira,
35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain*

Available online 29 March 2005

Abstract

The photocatalytic degradation of three dihydroxybenzenes (hydroquinone, catechol and resorcinol) by TiO₂ and Cu-TiO₂ has been studied. Degradation rates depend on the molecule catalyst surface interaction type. FTIR studies have shown that Cu presence modifies the organics interactions with the catalysts surface. Therefore, catalysts have shown different types of behaviour with each compound.

Resorcinol interaction with Cu-TiO₂ may produce a hydroxyphenolate thus reducing the number of activating centres in the aromatic ring. However, catechol interaction provides a catecholate bidentate which virtually deactivates the aromatic ring, hence reducing its degradation by •OH radicals attacks. Hydroquinone interaction with Cu-TiO₂ occurs by means of a hydrogen bond, while with TiO₂ this interaction is established through the formation of a hydroxyphenolate monodentate. This justifies the improved catalytic behaviour of Cu-TiO₂.

Studies in presence of H₂O₂ have shown the existence of similar degradation mechanisms, but degradation rates have been notably higher.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Photocatalysis; Cu-TiO₂; Dihydroxybenzenes; TiO₂

1. Introduction

The adsorption of a fluid (gas or liquid) molecule on a solid catalyst surface may determine the effectiveness of the overall process. In fact, it has been observed that either new atoms or molecules located on the catalyst surface may promote opposite effects on nearby molecules or atoms [1–4]. In heterogeneous catalysis, a compound degradation rate depends on its ability to adsorb on the catalyst surface [5,6]. For example, dye molecules adsorption is required for their degradation [7]. Additionally, the competition for adsorption centres between water molecules and those to be degraded plays an important role in photocatalysis [8].

However, many authors have not found a direct relationship between adsorption and photodegradation. In some cases, the adsorption of compounds or intermediates on the catalyst surface may act as poisons [9]. Also, it has been suggested that the photo-generated oxidising species

do not migrate far away from active centres where they are formed. Therefore, degradation occurs on the surface or at few nanolayers around photocatalytic particles [10].

Furthermore, electron–hole recombination also plays a crucial role. In fact, the use of TiO₂ as a photocatalyst in most of these processes accounts for their low recombination rate [11,12]. Nevertheless, such a recombination rate is still considered too fast, and several studies have been performed in an effort to reduce it through catalyst doping [13–17]. As indicated above, the presence of heterogeneous atoms on the TiO₂ surface may alter the catalyst features and consequently, its behaviour.

Numerous photocatalytic studies have been performed using Cu as TiO₂ dopant [18–24]. Thus, it has been indicated that Cu(II) may extend the light absorption to visible region [18], modify the TiO₂ valence band spectrum [20] and improve photocatalytic activity [19,21–23]. In this paper the effect of doping TiO₂ with Cu on the photodegradation of dihydroxybenzenes (hydroquinone, catechol and resorcinol) has been investigated. Moreover, in addition to monitoring the degradation of these compounds with and without H₂O₂,

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 928 45 72 99; fax: +34 928 45 7301.
E-mail address: jaranaesp@hotmail.com (J. Araña).

the organic interaction with catalyst surfaces has been studied by FTIR. Finally, the relation between organic–catalyst surface interactions and degradation mechanisms has been established.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

TiO₂ was Degussa P-25 (80% anatase). Cu-TiO₂ was prepared by TiO₂ impregnation with CuSO₄ aqueous solutions (incipient wetness impregnation method) [25] at 298 K. First TiO₂ was mixed with an aqueous solution of CuSO₄. The TiO₂ + metal mixture was stirred for 48 h. Later, water was evaporated by heating it at 373 K over 24 h. Finally, the catalysts were calcined at 773 K for 5 h. Metallic precursor concentration was required to obtain 0.5% (w/w) of dopant. Also, a non-doped catalyst (bare-TiO₂) was prepared by the same calcination process for comparison purposes.

2.2. Experimental conditions

The following experimental conditions have been employed for all experiments: 250 mL cylindrical glass vessels reactors, 100 ppm dihydroxybenzene aqueous solutions and 1 g/L of catalysts. H₂O₂ concentration was 35% (w/w). Suspensions were continuously stirred. Also, before switching on the UV-lamp the suspension was stirred for 15 min to favour the organic chemisorption on the catalyst surface. For FTIR analysis catalysts were impregnated with 400 ppm hydroquinone, catechol or resorcinol aqueous solutions and placed after 15 min, between two CaF₂ windows for spectra acquisition.

2.3. Equipments

Remaining hydroquinone, catechol or resorcinol and reaction intermediates concentrations in different reaction

times were HPLC-measured. A reverse phase column (C18 Macherey-Nagel E250-4), acetonitrile–water–acetic acid (29:70:1) mobile phase and a UV detector ($\lambda = 270$ nm) were employed.

A FTIR spectrophotometer model RS/1 (UNICAM) was used. Intervals from 2000 to 1000 cm⁻¹, a resolution of 2 cm⁻¹ and forward and reverse moving mirror speed of 10 and 6.2 kHz, respectively, were used. Water reference spectrum was subtracted from every spectrum.

A 60 W UV-lamp (Philips Cleo HB 071) was employed as UV light source. The incident photon flux was measured by the ferrioxalate actinometry method [26] with a resulting photon flow of 1.26×10^{-6} einsteins L⁻¹ s⁻¹.

Dissolved copper was measured by a Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer from Varian, equipped with an automatic disperser and a graphite furnace.

3. Results

3.1. Degradation studies

Fig. 1 shows results obtained from hydroquinone, resorcinol and catechol degradations with bare-TiO₂ (Fig. 1(1)) and Cu-TiO₂ (Fig. 1(2)).

As may be observed, resorcinol achieves the highest degradation with bare-TiO₂ after 100 min. During the first 20 min. hydroquinone degradation rate resembles that of resorcinol, but later it is slowed down to that of catechol. Similar behaviour has been observed by other authors [27]. Accordingly, the obtained bare-TiO₂ degradation sequence is

Resorcinol > hydroquinone $\approx$ catechol (a)

Nonetheless, Cu-TiO₂ achieves the highest degradation with hydroquinone after 100 min. Resorcinol degradation is intermediate between those of hydroquinone and catechol. In this case the Cu-TiO₂ degradation sequence is

Hydroquinone > resorcinol > catechol (b)

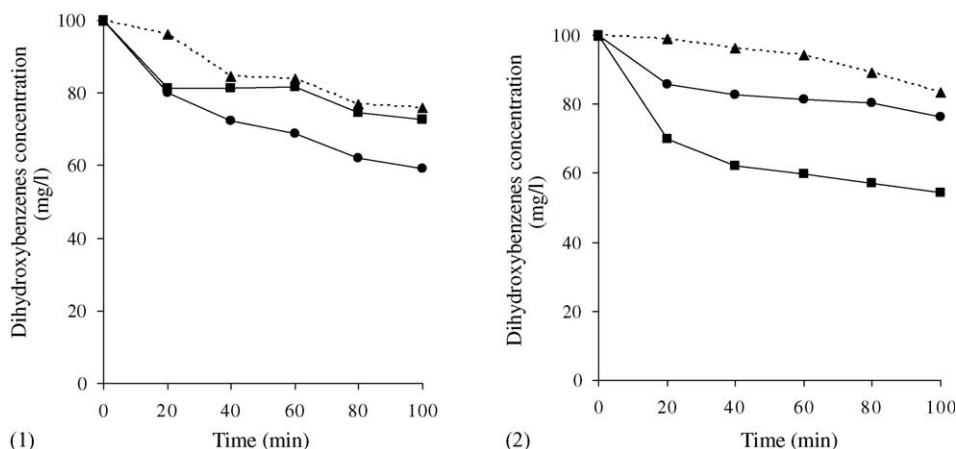


Fig. 1. Results from resorcinol (●), catechol (▲) and hydroquinone (■) degradations with bare-TiO₂ (1) and Cu-TiO₂ (2).

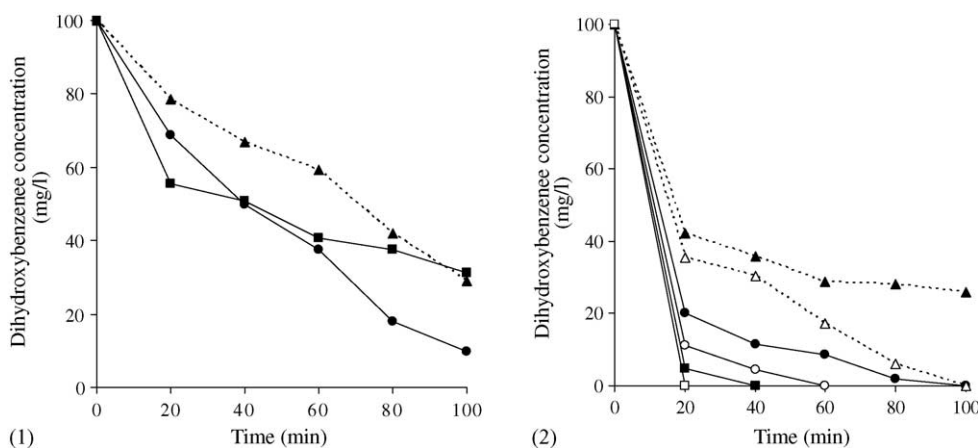


Fig. 2. Results from resorcinol (●, ○), catechol (▲, △) and hydroquinone (■, □) degradations with bare-TiO₂ + H₂O₂ ((1) full symbol), Cu-TiO₂ + H₂O₂ ((2) full symbol) and Cu²⁺ + H₂O₂ ((2) empty symbols).

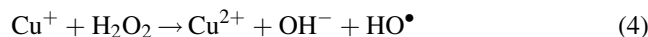
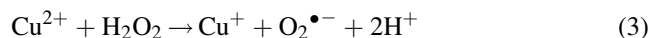
It must be stressed that in all cases, degradation rates are most different during the initial minutes. After this time the process becomes slower. This could be due to the presence of new intermediates adsorbing on the catalyst surface.

The same experiments in the presence of 1.5 g/L H₂O₂ have been performed (Fig. 2). So, H₂O₂ may accept photo-generated electrons thus increasing degradation rate by [28,29]:



H₂O₂ addition notably improves the organics photodegradation, but under the same degradation sequences ((a) and (b)). Resorcinol and catechol degradations with bare-TiO₂ evolve at almost constant rates, but that of hydroquinone is fast during the first 20 min. and becomes subsequently slower. The same behaviour is observed without H₂O₂.

Furthermore, strong photodegradation during the first 20 min is achieved by combining H₂O₂ and Cu-TiO₂. Similar results have been obtained in the dark. In this case, this high initial reaction rate is attributed to the following reactions [30]:



However, after this initial period, degradation rates are slowed, mainly for catechol which becomes nil during the last 60 min.

The same experiments with 5 ppm Cu²⁺ aqueous solutions (the same Cu²⁺ concentration as that in Cu-TiO₂) + H₂O₂ have been carried out. Since a quite similar behaviour (Fig. 2(1)) has been observed, it may conclude that reactions (3) and (4) are responsible for such initial high reaction rates. Interestingly, also in these experiments, hydroquinone and resorcinol degradations are faster, particularly the former, with the catechol one significantly slower.

3.2. Atomic absorption studies

In previous studies with other doped catalysts, the dopant extraction during the photocatalytic reaction has been observed [31–33]. Consequently, to determine possible Cu extraction from Cu-TiO₂, the dissolved metal was analysed at different reaction times. In experiments without H₂O₂ only traces of the metal were obtained, but in those with H₂O₂ dissolved Cu concentrations were significant, particularly during the first 20 min with hydroquinone and resorcinol (Fig. 3).

However, obtained Cu concentration in experiments with catechol is significantly lower than those with hydroquinone and resorcinol. Experiments with Cu-TiO₂ + H₂O₂ but without the organics have revealed no metal extraction. Therefore, it seems that Cu–organic interaction, particularly resorcinol and hydroquinone, is necessary for the extraction to occur in presence of H₂O₂. This may be related to reactions (3) and (4) efficiencies.

These results show marked differences between bare-TiO₂ and Cu-TiO₂ in degrading the studied compounds. With bare-TiO₂, with and without H₂O₂, resorcinol

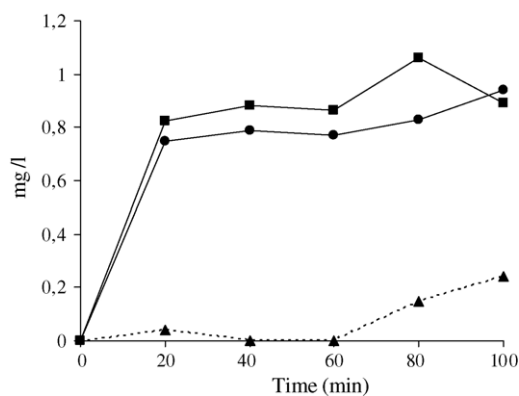


Fig. 3. Dissolved Cu concentration during resorcinol (●), catechol (▲) and hydroquinone (■) degradations with Cu-TiO₂.

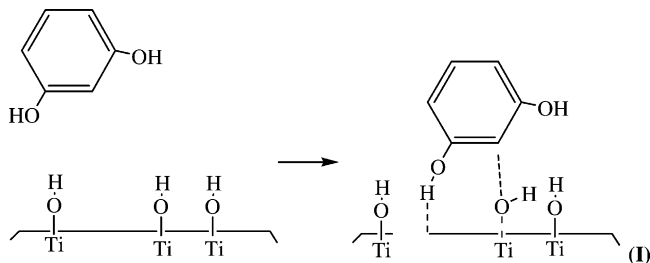
degradation is faster than that of hydroquinone, being the opposite with Cu-TiO₂. Nonetheless, catechol degradation is the slowest, especially with Cu-TiO₂. Experiments with H₂O₂ proved that the organics interaction with Cu²⁺ ions is required for the proposed reactions (3) and (4) to occur. To better explain these results, FTIR studies have been carried out on catalyst surface interaction with the selected compounds.

3.3. FTIR studies

3.3.1. Resorcinol

Fig. 4 shows the spectra from resorcinol interaction with the catalysts surface. The band attributed to δ OH vibration (1381 cm⁻¹) is shifted towards higher wave numbers (1398 cm⁻¹). A new band, characteristic from aromatic *ortho*-substitutions [34,35], appears at 1225 cm⁻¹ in the ν C–OH vibration region.

Accordingly, resorcinol interaction with bare-TiO₂ by means of a hydrogen bond may be illustrated as follows:



Additionally, in spectra from Cu-TiO₂ interaction with resorcinol, a considerable δ OH vibration band intensity decrease and ν C–O vibration band (1295 cm⁻¹) increase

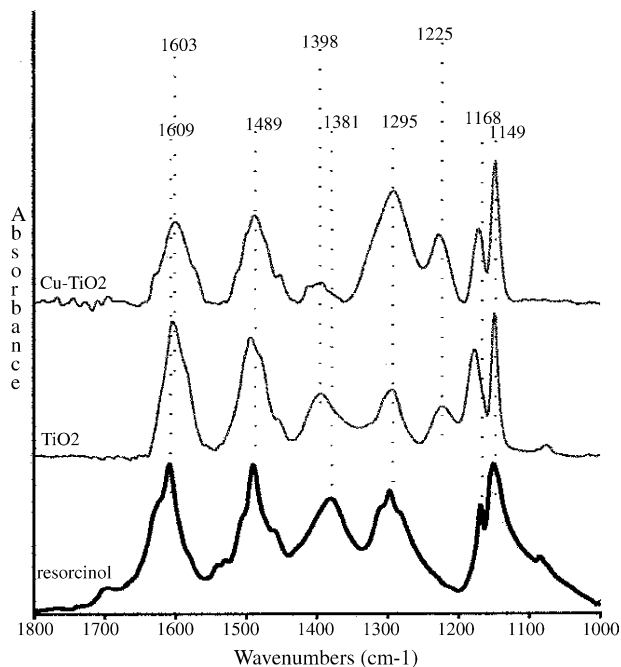
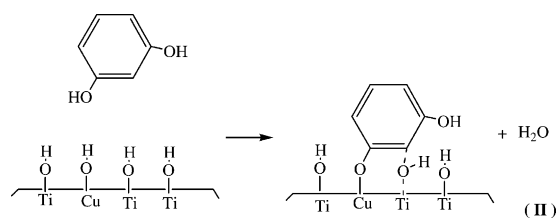


Fig. 4. IR spectra from resorcinol interaction with TiO₂ and Cu-TiO₂.

have been noticed. Also in this case, the band at 1225 cm⁻¹ in the ν C–OH vibration region is visible. Intensity changes observed in δ OH and ν C–O vibrations bands could indicate the following interactions:



3.3.2. Hydroquinone

Spectra from hydroquinone interaction with the catalysts (Fig. 5) look quite similar. In both cases the band at 1606 cm⁻¹ disappears and those at 1513 and 1474 cm⁻¹ are shifted. These bands are attributed to ν C–C vibrations in aromatic rings. Particularly in bare-TiO₂, δ OH and ν C–O vibration bands (1383–1366 and 1241–1223 cm⁻¹, respectively) intensities change. This may be indicative of the formation of a hydroxyphenolate monodentate on this catalyst, while in Cu-TiO₂ such a process is not so evident and a hydrogen bonding interaction may be proposed. Hence, the following interaction may be suggested:

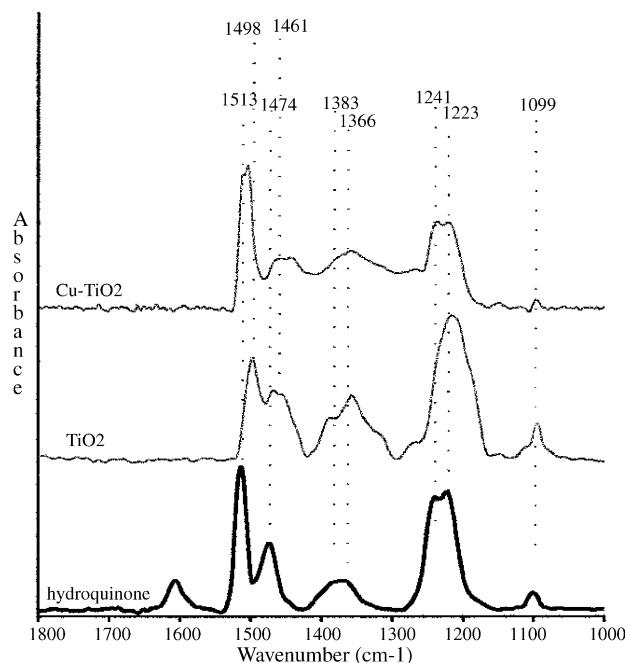
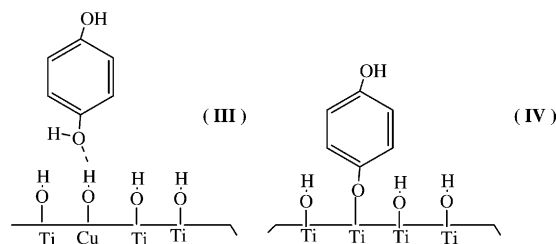


Fig. 5. IR spectra from hydroquinone interaction with TiO₂ and Cu-TiO₂.

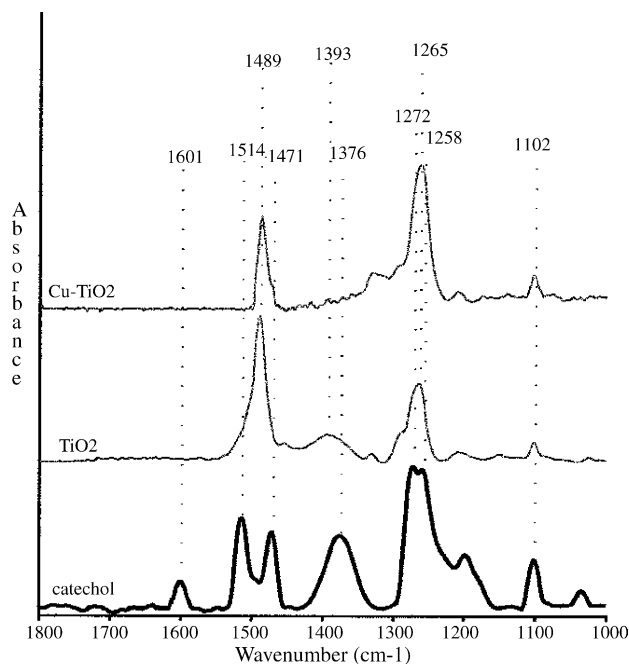
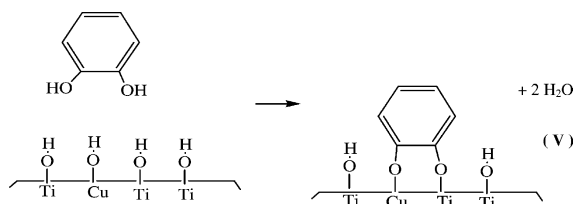


Fig. 6. IR spectra from catechol interaction with TiO_2 and Cu-TiO_2 .

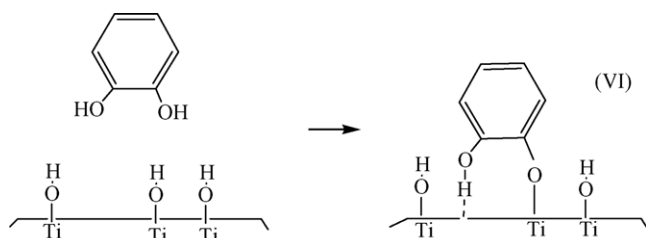
3.4. Catechol

Spectra from catechol interaction with the catalysts are quite different from the organic reference spectrum (Fig. 6). In both catalysts, bands at 1601, 1514 and 1471 cm^{-1} disappear while only one at 1489 cm^{-1} is visible. As indicated above, these bands are attributed to aromatic ring $\nu\text{C-C}$ vibrations. In Cu-TiO_2 , the δOH vibration band from catechol (1376 cm^{-1}) disappears and $\nu\text{C-O}$ ($1272\text{--}1258\text{ cm}^{-1}$) vibration band intensity is notably increased. However, in bare- TiO_2 the δOH vibration band intensity is lower than that from catechol reference spectrum, and appears shifted to higher wave numbers (1393 cm^{-1}).

Thus, Cu-TiO_2 interaction with catechol could be illustrated as follows:

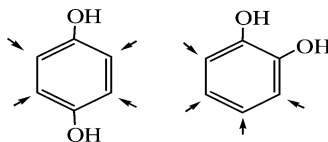


Nevertheless, in bare- TiO_2 the catecholate monodentate may be formed by

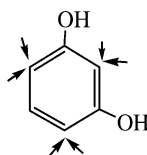


4. Discussion

As reported in the literature, for dihydroxybenzenes OH substitution in aromatic rings is favoured in *ortho* and *para* positions [27]. Hydroquinone and catechol show four activated positions for $\bullet\text{OH}$ radicals attack:



However, resorcinol has three doubly activated positions:



When any of these dihydroxybenzenes (structures II, IV–VI) establishes a covalent bond, the number of activated positions is reduced because Ti or Cu atoms would accept the electron pair. In addition to this, the relative activation of the free positions influences the catalytic activity and mechanism. The aromatic ring activation and deactivation due to this kind of interactions could be related to the different photocatalytic activities observed during the first minutes of reaction. These early reaction stages seem to determine the process rate.

For instance, when resorcinol structure II is formed with Cu-TiO_2 , activating positions are reduced to three. This explains why resorcinol degradation by this catalyst is lower than that with bare- TiO_2 , in which structure I is formed. The formation of structure I modifies the number of activating positions at a lower extent.

FTIR studies showed that hydroquinone interaction with both catalysts might be determined by structures III and IV. Even though, it has been indicated that structure III could be favoured in Cu-TiO_2 , while structure IV in bare- TiO_2 . This structure assignment is supported by the higher hydroquinone degradation obtained with Cu-TiO_2 than with bare- TiO_2 . In structure III, there are still four activated positions, one more than three positions in resorcinol structure II. This is why hydroquinone degradation by Cu-TiO_2 is faster than that of resorcinol. In bare- TiO_2 , the number of activating positions is larger for resorcinol than for hydroquinone.

Furthermore, FTIR studies from catechol interaction with Cu-TiO_2 suggested the formation of catecholate bidentate (structure V) that would prevent the activation of any position. Therefore, degradation with this catalyst is virtually nil. Catechol degradation rate reduction observed with this catalyst in the presence of H_2O_2 after the initial 20 min might also be attributed to this structure formation. However, structure VI was proposed with bare- TiO_2 since the activation of two positions would promote degradation.

We have not noticed a direct relationship between Cu(II) extraction from the catalyst surface and the achieved

degradation. This is justified because photocatalytic behaviours of the different dihydroxybenzenes with $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ solutions were quite similar. In other words, photocatalytic degradation depends on the organic–catalyst surface interaction type more than on dissolved Cu^{2+} ion concentration. Additionally, experiments in which less Cu(II) is extracted (with catechol) have shown lower degradation rates and the lowest aromatic ring activating structure has been determined. Otherwise, in experiments in which larger Cu(II) is extracted (with hydroquinone) have yield faster degradations and the more activating structures have been indicated.

5. Conclusions

In the present study, FTIR studies have made possible the correlation of different determined structures from the interaction of hydroquinone, catechol and resorcinol with the results obtained through photocatalytic degradation of these compounds.

As a concluding remark, when a covalent bond is formed between the organic to be degraded and the catalyst surface, the number of aromatic ring activating positions decreases and thus, the catalytic activity. On the contrary, if hydrogen bonds are established, faster photocatalytic degradations will be obtained.

The presence of Cu(II) atoms on the TiO_2 surface modifies the catalysts surfacial active centres, yielding different photocatalytic behaviour at the degradation of dihydroxybenzenes.

Acknowledgements

We are grateful to the Spanish Ministry of Science and Technology for providing research funding (BQU2001-3872-CO2-02 Researcher project and Research contract through Ramón and Cajal Program 2003) and to the Education Council of the Canarian Regional Government (Consejería de Educación del Gobierno Autónomo de Canarias) for further funding Research project (PI2001/131). Also, we acknowledge Dr. David Shea of the University of Las Palmas de Gran Canaria Faculty of Translation and Interpreting for his translation and editorial assistance.

References

[1] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998) 240.

[2] H. Yonegama, T. Torimoto, *Catal. Today* 58 (2000) 133.
 [3] J.M. Warman, M.P. de Haas, P. Pichat, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8858.
 [4] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* 52 (1999) 165.
 [5] A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139 (2001) 253.
 [6] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002) 267.
 [7] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. Sosé, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147.
 [8] C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 425.
 [9] D. Hufschmidt, D. Bahnemmann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 223.
 [10] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzatti, *Langmuir* 8 (1992) 481.
 [11] A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.* 95 (1995) 735;
 H. Gerischer, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1277.
 [12] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49;
 E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 47.
 [13] J.A. Navío, M. Macías, M. González-Catalán, A. Justo, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3036.
 [14] L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 92 (1998) 6710.
 [15] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, *Sol. Ener. Mater.* 1 (1979) 237.
 [16] J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, *J. Catal.* 183 (1999) 368.
 [17] J.L. Falcone, K.A. Magiini-Bair, *J. Catal.* 179 (1988) 171.
 [18] H. Chun, T. Yuchao, T. Hongxiao, *Catal. Today* 90 (2004) 325.
 [19] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 215 (2004) 153.
 [20] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 223.
 [21] I.-H. Tseng, J.C.S. Wu, H.-Y. Chou, *J. Catal.* 221 (2004) 432.
 [22] C. He, Y. Xiong, X. Zhu, *Catal. Commun.* 4 (2003) 183.
 [23] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 471.
 [24] A. Di Paola, E. García-López, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, L. Palmisano, *Catal. Today* 75 (2002) 87.
 [25] R.I. Bickley, J.S. Lees, R.J.D. Tilley, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 377.
 [26] G. Gauglitz, S. Hubig, *Photochemistry* 17 (1981) 13.
 [27] A.G. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139 (2001) 233.
 [28] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davi, *J. Photochem. Photobiol. A* 56 (1991) 113.
 [29] E.L. Butler, A.P. Davis, *J. Photochem. Photobiol. A* 70 (1993) 273.
 [30] K. Sato, T. Akaike, M. Kohno, M. Ando, H. Maeda, *J. Biol. Chem.* 267 (1992) 25371.
 [31] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 49.
 [32] J. Araña, O. González Díaz, M. Miranda Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 113.
 [33] J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, C. Garriga i Cabo, J. Pérez Peña, M.C. Hidalgo, J.A. Navío Santos, *J. Mol. Catal.* 197 (2003) 157.
 [34] A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Ed John Wukwy and Sons, 1990.
 [35] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1973.