



MODIFICACIÓN, SOPORTE Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE TITANIO ALTAMENTE FOTOCATALITICO PARA PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE ACUOSA Y GASEOSA



MARÍA DEL ROCÍO ESPINO ESTÉVEZ

LAS PALMAS DE GRAN CANARIA PROGRAMA OFICIAL DE DOCTORADO EN OCEANOGRAFÍA



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: Química Programa de doctorado: Oceanografía

Título de la Tesis

MODIFICACIÓN, SOPORTE Y OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDO DE TITANIO ALTAMENTE FOTOCATALÍTICO PARA PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE ACUOSA Y GASEOSA.

Tesis Doctoral presentada por D^a M^a del Rocío Espino Estévez Dirigida por el Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez Codirigida por el Dr. D. Óscar Manuel González Díaz.

El/la Director/a,

El/la Codirector/a

El/la Doctorando/a,

Las Palmas de Gran Canaria, a ¹² de ^{abril} de 20¹⁶

MENCIÓN DE DOCTORADO EUROPEO

Esta tesis cumple los criterios para la obtención de la mención *Doctorado Europeo* una vez presentados los siguientes requisitos:

1. Estancia predoctoral realizada en otros países europeos:

University College London (UCL), Reino Unido, Londres. Centro de Materiales Químicos. Departamento de Química.

Tres meses en el año 2014.

Becada por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España.

2. Esta tesis está avalada por los siguientes informes de idoneidad realizados por dos doctores de otros centros de investigación europeos:

- Dr. D. Adrián M.T. Silva. Investigador principal FCT. Laboratório de Catálise e Materiais. Faculdade de Engenharia da Univeridade do Porto (FEUP).

- Dr. D. Raúl Quesada Cabrera. Investigador. University College London.

3. La defensa de tesis y el texto se han realizado parcialmente en dos idiomas europeos:

Español e inglés.

4. Entre los miembros del tribunal se encuentra dos doctores procedentes de un centro de educación superior europeo:

- Dra. Dña. Luisa M. Pastrana Martínez. Investigadora. Laboratório de Catálise e Materiais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Dr. D. Sergio Morales Torres. Investigador. Laboratório de Catálise e Materiais.
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador para la realización de esta Tesis Doctoral,

A mi Director de Beca, Jesús Pérez Peña y a mis Directores de Tesis, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Óscar Manuel González Díaz, por todo su apoyo y ayuda,

A mis compañeros de laboratorio que hicieron más amena mi labor como investigadora, Dunia Santiago, Alejandro Ortega, Cristina Rodríguez,

A los técnicos de laboratorio Omayra Domínguez y Ezequiel Henríquez, por la ayuda prestada,

A Cristina Fernández que ha sido una persona fundamental e imprescindible para mi formación,

A Javier Araña por su ayuda,

Al resto de miembros del Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medio Ambiente, F.E.A.M. (Unidad Asociada al CSIC), que desarrollan sus trabajos en el Centro Instrumental Químico Físico para el Desarrollo de la Investigación Aplicada C.I.D.I.A,

Y en especial a mi familia a quienes les dedico esta Tesis Doctoral y a quienes les debo todo.

RESUMEN

La contaminación en mares, ríos y en la atmósfera es una creciente preocupación en la comunidad científica y precisa de soluciones a corto plazo. Es por ello que esta Tesis Doctoral se enfoca en la eliminación, mediante fotocatálisis heterogénea (empleando materiales basados en TiO₂), de contaminantes emergentes de naturaleza antropogénica como el isoproturon (IP) y el diclofenaco sódico (DCF). También se ha estudiado la fotoxidación del fenol (PHL) y del tolueno, este último en fase gas.

Siendo conscientes de que el mayor beneficiario de los resultados de esta Tesis Doctoral, debe ser la sociedad, se ha tenido en cuenta y se han tomado medidas para subsanar, los principales inconvenientes que surgen al aplicar este tipo de técnicas a escala real, tales como, por ejemplo: evitar la recombinación del par electrón-hueco o mejorar la adhesión de las partículas de TiO_2 al inmovilizarlo en un soporte, para evitar el desprendimiento de TiO_2 al medio, etc.

Los principales resultados de esta investigación se han expuesto en los capítulos del 3 al 6:

- Capítulo 3: Caracterización de fotocatalizadores modificados con metales nobles (Pt, Pd y Ag) y estudio del efecto de dichos metales en la fotoxidación de los contaminantes en medio acuoso: PHL, IP y DCF. Estudio de las características fisicoquímicas de los fotocatalizadores, lo que permite distinguirlos y ayuda a entender como las propiedades de los mismos afectan a la fotoxidación de los compuestos orgánicos estudiados y sus mecanismos de degradación.
- Capítulo 4: Estudio sobre la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 en sistemas líquidos. El uso de TiO_2 en suspensión en contacto con los contaminantes en disolución acuosa supone una serie de limitaciones que impiden escalar el proceso UV/TiO₂. Entre ellos: el elevado coste de filtración, liberación de partículas de TiO_2 al medio y dificultades para reutilizar el catalizador en tratamientos sucesivos. Mediante la inmovilización del TiO_2 a un soporte, pueden evitarse, esos problemas. Sin embargo, los sistemas con catalizador inmovilizado deben satisfacer dos requisitos fundamentales: alta actividad fotocatalítica y buena adhesión al soporte. Por esta razón se ha

realizado un estudio con objeto de obtener el número de recubrimientos de catalizador óptimo, con el fin de alcanzar la máxima eficiencia fotocatalítica y la mejor adherencia posibles. En el capítulo 4, se estudió y se compararon las actividades fotocatalíticas, de los recubrimientos de TiO₂, con tres contaminantes: PHL, IP y DCF, en agua pura y en muestras de agua real procedente de dos EDARs. Otros factores estudiados, fueron las reutilizaciones de los recubrimientos en sucesivos tratamientos y la determinación de la toxicidad en varias muestras a diferentes tiempos de irradiación, usando la bacteria *Vibrio fischeri*. En ambos estudios se emplearon los tres contaminantes citados anteriormente (PHL, IP y DCF). Finalmente, se estudió, si los materiales fotodepositados con metales difieren en su actividad al inmovilizarlos en un soporte, frente a su uso en un sistema en suspensión.

- Capítulo 5: Optimización de la adhesión del TiO₂ al soporte. Se tuvieron en consideración varios aspectos como el efecto del tipo dispersante usado en las suspensiones con catalizador, modificación en la agregación de las partículas de TiO₂ mediante adición de ácido y molienda de los catalizadores, tratamiento térmico para mejorar la adherencia del TiO₂ al soporte de vidrio y modificación del soporte por abrasión física. También se evaluaron otras técnicas de recubrimiento como deposición química en fas de vapor (CVD), CVD a presión atmosférica (APCVD) y CVD asistida por aerosol (AACVD).
- Capítulo 6: Estudio sobre la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂ en sistemas gaseosos. Los recubrimientos de TiO₂ preparados mediante la técnica de *dip-coating*, son versátiles, lo que les permite ser utilizarlos en tratamientos de descontaminanción de agua y aire. El capítulo 6 se centra, en la eliminación de tolueno gaseoso, empleando este tipo de recubrimientos de TiO₂. La búsqueda del mejor fotocatalizador, capaz de fotoxidar el tolueno de manera más eficiente, se realizó examinando las propiedades fisicoquímicas de todos los fotocatalizadores empleados. También, se estudiaron las condiciones de humedad óptima, para eliminar el tolueno y sus intermedios y el efecto de la adición de metales sobre la superficie del TiO₂ en la fotoxidación del tolueno.

SUMMARY

Pollution in seas, rivers and atmosphere is a growing concern in the scientific community and requires short-term solutions. Therefore, this PhD thesis focuses on the elimination of anthropogenic contaminants: Isoproturon (IP) and diclofenac sodium (DCF), by heterogeneous photocatalysis (using TiO₂-based materials). In addition, these pollutants, has also been studied photo-oxidation of phenol (PHL) and toluene, the last one in gas phase.

In this PhD thesis, has been taken into account the main problems that arise in applying these techniques on a real scale, such as: to prevent recombination of electronhole pair or improve adhesion of immobilized catalysts on an inert support, to avoid detachment of TiO_2 particles, etc.

The main results are discussed in Chapters 3 to 6, according to the following scheme:

- Chapter 3: Characterization of photocatalysts modified with noble metals (Pt, Pd and Ag) and the effects of these metals on photo-oxidation of the pollutants in an aqueous medium. PHL, IP and DCF were studied. Determining the physicochemical characteristics of photocatalysts allow us to distinguish them and helps understand how the properties thereof affect on the photo-oxidation of organic compounds studied and their degradation mechanisms.
- Chapter 4: Study on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings in liquid systems. Suspension system involves some limitations that hinder scaling the UV/TiO₂ process, for example: expensive filtration process, detachment of TiO₂ particles into the environment and difficult to reuse the photocatalyst into successive treatments. Using immobilized photocatalysts can avoid, these problems. However, the immobilized catalyst systems must accomplish two main requirements: high photocatalytic activity and good adhesion to the support. For these reasons, it has been studied the optimum number of TiO₂ coatings, in order to achieve both factors. In Chapter 4, the photocatalytic activity of TiO₂ coatings with three pollutants: PHL, IP and DCF, in pure water and waster water were studied. Other factors, as the number of reuses of TiO₂ coatings in successive treatments and determining toxicity on several samples at

different irradiation times, using the bacteria *Vibrio fischeri*, were studied. In both studies the three pollutants above mentioned were used (PHL, IP and DCF). Finally, it was studied if metals-modified materials differ in their activity when changing the system from a photocatalyst in suspension to an immobilized catalyst.

- Chapter 5: Optimization of TiO₂ adhesion on the support. Several aspects were taken into consideration for this purpose: the effect of the type of dispersant used in the suspensions of catalyst, changing in the aggregation of TiO₂ particles by acid addition and milling of the catalysts, heat treatment to improve the adhesion of TiO₂ on glass support and modification of the support by physical abrasion. Other coating techniques were also evaluated as chemical vapor deposition (CVD), CVD at atmospheric pressure (APCVD) and spray assisted CVD (AACVD).
- Chapter 6: Study on the photocatalytic activity of TiO_2 coatings in gaseous systems. The TiO_2 coatings prepared by *dip-coating* are versatile, allowing them to be used in treatments of contaminated water and air. Chapter 6 focuses on removing gaseous toluene using this type of TiO_2 coatings. Finding the best photocatalyst able to remove the toluene more efficiently, was possible examining the physicochemical properties of all the photocatalysts tested. Optimum humidity conditions to remove toluene and its intermediates and the effect of addition of metals on the surface of TiO_2 in the photo-oxidation of toluene were also studied.

ABREVIATURAS:

AACVD: CVD asistido por aerosol. Ac. BZC: Ácido benzoico. AE: ácido esteárico. Alc. BZL: Alcohol bencílico. ALD: fotocatalizador Aldrich. AOPs: procesos avanzados de oxidación. APCVD: deposición química de vapor a presión atmosférica. BTEX: Benceno Tolueno Etilbenceno y Xilenos. BZ: Benceno. BZATO: ion benzoato. BZH: Benzaldehído. CE: contaminantes emergentes. COV's: compuestos orgánicos volátiles. CVD: deposición química de vapor. DCF: Diclofenaco. DRX: Difracción de Rayos-X. EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales. Eg: band gap. e⁻-h⁺: par electrón-hueco. FT-IR: Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier. GC-MS/MS: Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas. GEIs: Gases de Efecto Invernadero. HA: ácidos húmicos. HK: fotocatalizador Hombikat.

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución. HPLC-MS: Cromatografía Líquida de Alta Resolución-Espectrometría de masas. HQ: Hidroquinona. IC: Carbono Inorgánico. IP: Isoproturon. kapp: constante de velocidad aparente de fotoxidación de los contaminantes. ktoc: constante de velocidad de mineralización. PFR: Reactor en Flujo Pistón o Tapón. PHL: Fenol. PZC: punto de carga cero. RH: humedad relativa. ROS: especies reactivas de oxigeno. S_{BET}: área específica BET. SEM: Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión. TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión. TOC: Carbono Orgánico Total. UV-vis DRS: Espectrofotometría de Reflectancia Difusa en la región del Ultravioleta-visible. XPS: Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X. XRF: Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X.

ÍNDICE

CAPÍT	TULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS DE LA	TESIS
DOCT	ORAL	3
1.1	CONTAMINANTES EMERGENTES: PROBLEMÁTICA Y SOLUCIO	ÓN 3
1.2	TOLUENO	4
1.3	PRINCIPIOS DE LA FOTOCATÁLISIS.	6
1.3	3.1 Óxido de titanio (TiO ₂) en fotocatálisis	8
1.3	3.2 Factores que afectan a la fotocatálisis	9
1	1.3.2.1 La carga del catalizador.	10
1	1.3.2.2 Concentración del contaminante	10
1	1.3.2.3 Temperatura.	12
1	1.3.2.4 Longitud de onda	12
1	1.3.2.5 Flujo de fotones	12
1	1.3.2.6 Efecto del oxígeno.	13
1	1.3.2.7 Efecto del pH	13
1.4	FOTOCATALIZADOR SOPORTADO	14
1.4	4.1 Método <i>dip-coating</i>	16
1.5	TiO ₂ MODIFICADO. FOTODEPOSITADOS.	18
1.6	OBJETIVOS DE LA TESIS	19
CAPÍT	TULO 2: MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOI	LOGÍA
•••••		25
2.1	REACTIVOS	25
2.2	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	26
2.2	2.1 TiO ₂ sintetizado en el laboratorio	26
2.2	2.2 TiO_2 modificado	27
2	2.2.2.1 Método de fotodeposición de metales	27
2	2.2.2.2 Fotodeposición de plata sobre películas de TiO_2 (APCVD)	29
2	2.2.2.3 Pulverización catódica de platino.	30

2.2.2	.4 Deposición química de platino (AACVD)	30
2.2.3	Preparación de TiO ₂ inmovilizado por método <i>dip-coating</i>	30
2.2.4	Deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD)	32
2.2.4	.1 Deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD)	35
2.3 DI	SEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL	36
2.3.1	Reactores fotocatalíticos	36
2.3.1	.1 Reactor con catalizador en suspensión.	38
2.3.1	.2 Reactor con catalizador inmovilizado usando la técnica dip-coating.	39
2.3.2	Estudios fotocatalíticos de tolueno usando FT-IR	42
2.3.3	Estudios fotocatalíticos con recubrimientos APCVD y AACVD	43
2.4 CA	ARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES	46
2.4.1	Difracción de Rayos-X (DRX).	46
2.4.2	Adsorción-desorción de N ₂	47
2.4.3	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (XRF)	48
2.4.4	Espectrofotometría de Reflectancia Difusa en la región Ultravio	leta-
visible	(UV-vis DRS).	48
2.4.5	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión (SEM) y Microsc	opia
Electró	inica de Transmisión (TEM).	48
2.4.6	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS)	49
2.4.7	Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	50
2.4.8	Medidas de la distribución de tamaños de agregados	50
2.4.9	Medida del PZC	50
2.4.10	Pulverización catódica de platino.	51
2.4.11	Angulo de contacto.	51
2.4.12	Espectrofotometría de Absorción Atómica	52
2.4.13	Turbidimetría y Nefelometría	52
2.5 TÉ	CNICAS ANALÍTICAS AVANZADAS	53
2.5.1	Analizador del carbono orgánico total (TOC)	53
2.5.2	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	54

2.5.3	Cromatografía iónica56
2.5.4	Medida de la toxicidad (Vibrio fischeri)
2.5.5	Cromatografía de gases - Espectrometría de masas (CG-MS/MS) 58
2.5.6	Cromatografía líquida de alta resolución - Espectrometría de masas
(HPLC	C-MS)
CAPÍTUL	O 3. MODIFICACIÓN DEL TIO2 POR ADICIÓN DE METALES
NOBLES F	Pt, Pd y Ag 63
3.1 IN	TRODUCCIÓN
3.2 CC	OMPOSICIÓN ESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE CATALIZADORES
FOTODE	POSITADOS
3.3 M	ORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LA PARTÍCULA METÁLICA 67
3.3.1	Catalizadores fotodepositados con Pt67
3.3.2	Catalizadores fotodepositados con Pd
3.3.3	Catalizadores fotodepositados con Ag
3.4 PR	OPIEDADES ÓPTICAS
3.5 CA	ARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL
3.6 EF	ECTO DE LOS METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA
DEL PHI	
3.6.1	Intermedios del PHL
3.7 EF	ECTO DE LOS METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA
DEL IP Y	7 DCF
3.7.1	Estudios preliminares: fotólisis y adsorción
3.7.1	.1 Fotólisis
3.7.1	.2 Adsorción
3.7.2	Cinéticas fotocatalíticas
3.7.3	Intermedios del IP
3.7.4	Intermedios del DCF 103
3.8 CC	DNCLUSIONES 106

CAPÍTUI	LO 4: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
LOS REC	CUBRIMIENTOS EN SISTEMAS LIQUIDOS 111
4.1 I	NTRODUCCIÓN111
4.2 E	ESTUDIOS PRELIMINARES
4.3 E	ESTUDIO DEL NÚMERO ÓPTIMO DE CICLOS 114
4.3.1	Estabilidad de las películas con respecto al número de ciclos 114
4.3.2	Fotoactividad de las películas con respecto al número de ciclos 116
4.4 S	SISTEMA EN SUSPENSIÓN FRENTE AL SISTEMA INMOVILIZADO.119
4.5 V	/IDA ÚTIL DE LA PELÍCULA 121
4.6 A	ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SOBRE LA
ELIMIN	VACIÓN DE IP Y DCF 122
4.6.1	Estudios preliminares: fotólisis y adsorción122
4.6.2	Fotodegradación de DCF122
4.6.3	Fotodegradación de IP124
4.7 T	TOXICIDAD
4.7.1	Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del PHL126
4.7.2	Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del DCF127
4.7.3	Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del IP128
4.8 E	EFECTO DE LA MATRIZ DEL AGUA EN LA FOTODEGRADACIÓN DE
PHL, D	CF E IP
4.8.1	Estudios preliminares: fotólisis y adsorción134
4.8.2	Oxidación fotocatalítica de PHL, IP y DCF usando muestras procedentes
de la	EDAR 2
4.9 E	EFECTO DE LOS METALES 140
4.9.1	Estudios preliminares: fotólisis y adsorción140
4.9.2	Oxidación fotocatalítica de PHL, IP y DCF usando películas de TiO2-
1%A	g y TiO ₂ -1%Pd
4.9.3	Efecto del aumento de la concentración del contaminante en la actividad
de las	s películas con Pd y Ag142

4.9.4 Toxicidad de las películas con catalizadores fotodepositados144
4.9.4.1 Toxicidad de las películas antes de la reacción
4.9.4.2 Toxicidad de las películas después de la reacción con PHL 145
4.9.4.3 Toxicidad de las películas después de la reacción con DCF 146
4.9.4.4 Toxicidad de las películas después de la reacción con IP 147
4.10 CONCLUSIONES
CAPÍTULO 5: OPTIMIZACION DE LA ADHESIÓN DEL TIO2 AL SOPORTE.
5.1 INTRODUCCIÓN155
5.2 EFECTO DEL DISPERSANTE
5.2.1 Tamaño de agregados de las suspensiones de TiO ₂
5.2.2 Masa depositada y desprendida de TiO_2 en las películas
5.2.3 Reactividad de las películas
5.3 EFECTO DE LA CALCINACIÓN
5.3.1 Adherencia
5.3.2 Propiedades físicas y morfológicas de las películas calcinadas 165
5.3.2.1 Morfología de las películas166
5.3.3 Reactividad de las películas calcinadas
5.4 MODIFICACIÓN DE LA RUGOSIDAD DEL SUSTRATO 172
5.5 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS OPTIMIZADAS
SOBRE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PHL, IP Y DCF 174
5.6 DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR
5.6.1 Propiedades físicoquímicas y morfológicas de los recubrimientos porCVD. 177
5.6.2 Efecto de la modificación de las muestras sobre la actividad fotocatalítica.179
5.6.2.1 TiO ₂ modificado con plata
5.6.2.2 TiO ₂ modificado con platino por pulverización catódica
5.6.2.3 TiO_2 modificado con platino por AACVD

5.7	CC	NCLUSIONES 185
CAPÍ	TULO) 6: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
LOS I	RECU	JBRIMIENTOS EN SISTEMAS GASEOSOS191
6.1	IN	TRODUCCIÓN191
6.2	ES	TUDIOS PRELIMINARES EN LOS EXPERIMENTOS CON TOLUENO.
	192	2
6	.2.1	Fotólisis
6	.2.2	Saturación de tolueno sobre los fotocatalizadores 193
6.3	EF	ECTO DE METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL
TOI	LUEN	0
6	.3.1	Análisis SEM de las películas de TiO ₂ 197
6	.3.2	Efecto de la humedad en la oxidación fotocatalítica del tolueno (TiO ₂).199
	6.3.2	.1 Reutilizaciones de la película TiO ₂ al 65%RH
6	.3.3	Efecto de los metales en la oxidación fotocatalítica del Tolueno (RH
2	0%).	205
6.4	CC	MPARACIÓN DE CATALIZADORES COMERCIALES EN LA
FOT	OXII	DACIÓN DE TOLUENO GASEOSO 212
6.	.4.1	Caracterización superficial de los catalizadores comerciales soportados y
si	in sop	ortar
6	.4.2	Análisis SEM de las películas
6	.4.3	Tiempo de saturación de tolueno en catalizadores comerciales
6	.4.4	Fotoxidación del tolueno usando fotocatalizadores comerciales
6	.4.5	Intermedios de degradación del tolueno usando catalizadores comerciales.
		223
6	.4.6	Intermedios del tolueno adsorbidos sobre la superficie de TiO ₂ 227
	6.4.6	.1 Reúsos de los fotocatalizadores: P25, ALD y PC500 235
6.5	FO	TOXIDACIÓN DE TOLUENO USANDO UN FOTOCATALIZADOR
CON	N ABS	SORCIÓN EN LA REGIÓN VISIBLE
6	.5.1	Fotoactividad de Kronos vlp7000 en la fotoxidación de tolueno 238

6.5.2 Intermedios del tolueno adsorbidos en la superficie del catalizador Kronos
vpl 7000
6.5.2.1 Reúsos de los fotocatalizadores: Kronos y Kronos-Limpio vlp7000. 245
6.6 CONCLUSIONES
CHAPTER 7: General conclusions and FUTURE PROSPECTS
7.1 CHARACTERIZATION OF TiO ₂ MODIFIED By Noble METAL (Pt, Pd &
Ag). 253
7.2 EFFECT OF METALS ON THE PHOTO-OXIDATION OF PHL, IP, DCF
AND TOLUENE
7.2.1 Photocatalysts in slurry reactor
7.2.2 Immobilized photocatalysts
7.3 SLURRY REACTOR AGAINST IMMOBILIZED PHOTOCATALYSTS. 255
7.3.1 Immobilized and metal-modified photocatalysts
7.3.2 Immobilized and unmodified photocatalysts
7.4 IMMOBILIZED SYSTEM
7.4.1 Evaluation of the photocatalytic activity of the coatings in liquid systems.255
7.4.2 Effect of the pollutant concentration using catalysts modified with noble metals. 256
7.4.3 Effect of the aqueous matrix on heterogeneous photocatalysis
7.4.4 Toxicity
7.4.5 Optimization of coatings of TiO ₂ 258
7.4.6 Photo-oxidation of toluene using commercial photocatalysts
7.5 FUTURE PROSPECTS
ANEXO I: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS 261
ANEXO II: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.

1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES: PROBLEMÁTICA Y SOLUCIÓN.

El avance en los métodos analíticos, en los últimos años ha permitido detectar una gran variedad de contaminantes que habían pasado desapercibidos, hasta el momento y cuya naturaleza es antropogénica [1]. Estos contaminantes se denominan "contaminantes emergentes" (CE) y están causando especial preocupación, debido a sus posibles efectos perjudiciales sobre la salud [2]. Estos contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de productos: fármacos, productos para el cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran variedad de compuestos químicos que aunque se encuentran en bajas concentraciones son capaces de alterar las funciones endocrinas [3]. Además, sus vertidos al medio ambiente puede aumentar la presencia de bacterias resistentes [4], y debido a su alta solubilidad en agua, unido a su baja biodegrabilidad, estas moléculas son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para la salud, a través del consumo de agua potable contaminada [5], por estas razones estos compuestos han llegado a ser en la actualidad un serio problema. En este grupo de contaminantes, se incluyen el herbicida isoproturon (IP) [6, 7] y el antiinflamatorio diclofenaco de sodio (DCF). El IP está incluido en la lista de sustancias prioritarias, según las leyes de la Unión Europea [8] y es uno de los herbicidas más utilizados en el mundo, en particular en los cultivos de cereales. Su vida media es de aproximadamente 40 días en climas moderados y 15 días en climas tropicales. El DCF en cambio, es un antiinflamatorio no esteroideo utilizado comúnmente como analgésico, antiartrítico y antirreumático. Se cree que, aproximadamente, el 15% se excreta sin sufrir cambios después de la digestión humana [9].

Existen varios tratamientos que pueden eliminar estos contaminantes orgánicos, tales como el empleo de carbón activado como adsorbente y/o, a través, de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDARs) y tratamientos físicoquímicos. Sin embargo, la adsorción sobre carbón activado no supone la eliminación del contaminante sino, que supone un cambio de medio para el contaminante, aunque se obtienen altos

porcentajes de eliminación de contaminantes emergentes [10, 11]. Por otro lado, aunque las EDARs pueden convertir diversos compuestos orgánicos en biomasa que luego pueden separarse mediante clarificadores, no sucede lo mismo con muchos CE, como por ejemplo la carbamazepina, naproxeno, ibuprofeno, ketoprofeno, etc., los cuales no son eliminados tras su paso por la EDAR [12-14].

Otros tratamientos fisicoquímicos como la coagulación y la flotación se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales. Sin embargo, muchos compuestos farmacéuticos como el carbadox, salfadimetoxina, el trimetroprim [15], diclofenaco, carbamazepina, ibuprofeno y ketoprofeno [16, 17] no pudieron ser eliminados utilizando coagulantes.

Otra buena alternativa es la oxidación ya sea mediante ozono o por cloración, sin embargo, al reaccionar con diferentes químicos se pueden generar subproductos de efectos desconocidos [18]. Es por ello que, para el tratamiento de este tipo de contaminantes, se puede recurrir a los procesos avanzados de oxidación (AOPs), que, mediante la generación de radicales hidroxilos, pueden mineralizar los compuestos orgánicos a CO₂ y agua. Sin embargo, supone algunos inconvenientes como el coste eléctrico (O₃/UV), consumo de altas cantidades de catalizador y oxidantes (H₂O₂ y hierro) y regular el pH (Fenton y foto-fenton) [19]. Por esta razón, resulta atractivo emplear fotocatálisis con TiO₂ inmovilizado para la eliminación de contaminantes orgánicos, particularmente a bajas concentraciones de éstos. Con esta práctica se evita costes de filtración, uso de oxidantes, el empleo de grandes cantidades de catalizador y además se podría facilitar la reutilización del catalizador en tratamientos sucesivos.

Finalmente, se ha estudiado la oxidación fotocatalítica de los contaminantes IP y DCF como compuestos de referencia de CE en paralelo con el fenol (PHL) por ser este último una de las moléculas más estudiadas en fotocatálisis.

1.2 TOLUENO.

El tolueno es un disolvente común, empleado en las formulaciones de las pinturas oleosas, caucho, tinta de impresión, adhesivos, lacas, etc. Además, se utiliza como un refuerzo para aumentar el octanaje en las gasolinas que se emplean en los motores de combustión interna. Algunas propiedades fisicoquímicas del tolueno se enumeran a continuación [20]:

- Peso molecular: 92.14
- Densidad: $0.867 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- Presión de vapor: 28.4 mm Hg a 25 °C
- Solubilidad en agua: $0.59 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ a } 25 \degree \text{C}$

A temperatura ambiente, el tolueno es un líquido transparente con una tonalidad ámbar y su olor es similar al del benceno. Aunque es un líquido a temperatura ambiente, es muy volátil. Es inflamable con un punto de inflamación de 4.4° C.

El tolueno es fuertemente reactivo con un gran número de sustancias químicas, en particular compuestos que contienen nitrógeno, y también puede reaccionar con algunos plásticos. La American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) [21] ha recomendado no exceder más de 8 h. de exposición al tolueno a una concentración de 50 ppm (189 mg·m⁻³) para evitar efectos perjudiciales sobre el sistema nervioso central. Por otro lado, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) estima que el valor límite ambiental de exposición diaria, no debe superar los 50 ppm ni 100 ppm cuando la exposición ambiental es de corta duración [22].

Los niveles de tolueno medidos en el aire rural, urbano, y en el interior de los hogares son del orden de 1.3, 10.8 y 31.5 mg·m⁻³, respectivamente [20]. Además, el tolueno también contamina las aguas superficiales y los océanos. Las posibles vías de entrada de tolueno en aguas superficiales incluyendo el mar son: vertidos directos de efluentes industriales, especialmente de los centros de producción y refinerías químicas; derrame, lixiviación, escorrentía, y la deposición atmosférica. Por ejemplo, Harland et al. [23], detectaron niveles de tolueno entre 0.3-60 μ g·L⁻¹, en el estuario Tees (NE, Inglaterra), en el cual se producen descargas industriales y N. Martí et al. [24], detectaron niveles entre 0.17-1.6 μ g·L⁻¹ en el mar Mediterráneo (España).

El tolueno junto con el benceno, etilbenceno y el xileno, pertenecientes a la familia de hidrocarburos aromáticos, se agrupan en un conjunto molecular de contaminantes que se conoce comúnmente como compuestos orgánicos volátiles (COV's), y también como BTEX. Estos compuestos se encuentran en el petróleo y en

sus derivados. Se sabe que los COV's tienen efectos perjudiciales a largo plazo sobre los seres humanos y son considerados cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos. Además, algunas emisiones de COV's pueden contribuir a la formación de smog urbano y del ozono en superficie, agotamiento del ozono estratosférico y favorecedores de aportar a la atmósfera gases de efecto invernadero, GEIs [25].

Entre las diferentes técnicas que se pueden aplicar para eliminar las emisiones de los COV's, se encuentra la adsorción sobre carbón activado y la oxidación térmica. Sin embargo, la adsorción sobre carbón activado, supone cambiar de lugar al contaminante sin eliminarlos y la combustión directa (incineración convencional) requiere temperaturas elevadas entre 800-1200 °C para lograr la destrucción completa, lo que implica altos costos operativos. Esta última técnica puede conllevar a una combustión incompleta dando lugar a una gran variedad de subproductos.

Por este motivo, y concienciándonos del grave problema ambiental que supone la presencia de estos compuestos en el aire, se ha considerado estudiar en este Trabajo de Tesis Doctoral la eliminación del tolueno mediante fotocatálisis heterogénea.

1.3 PRINCIPIOS DE LA FOTOCATÁLISIS.

Los principios de la fotocatálisis heterogénea utilizando óxido de titanio (TiO₂), como catalizador, han sido discutidos extensamente en la literatura [26, 27]. La degradación de compuestos orgánicos por fotocatálisis heterogénea comienza con la generación del par electrón-hueco (e^- - h^+) en las partículas semiconductoras. Dicho par se genera por la absorción total o parcial de fotones de luz por parte del semiconductor (Ec. 1 y Ec. 2).

$$\begin{split} \text{TiO}_2 + h\upsilon &\rightarrow \text{TiO}_2(\hat{\textbf{e}_{CB}}, h_{VB}^+) & \text{Ec. 1} \\ \text{Ti (IV)(H}_2 O)_{ads} + h_{VB}^+ &\rightarrow \text{H}^+ + \text{Ti (IV)(HO}^\bullet)_{ads} & \text{Ec. 2} \end{split}$$

Cuando la energía es superior a la energía de la banda prohibida se promueve el paso de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Si la separación de cargas se mantiene, el par electrón-hueco (e^-h^+) migrará hacia la superficie del semiconductor, de lo contrario se producirá la recombinación del electrón y el hueco, lo cual es uno de los problemas de la fotocatálisis y puede tener lugar tanto en la superficie

como en el seno del semiconductor [28]. En la Figura 1, se muestra un esquema del proceso de generación e^-h^+ en la partícula semiconductora.



Figura 1: Generación del par e⁻-h⁺.

Una vez en la superficie, el par e⁻h⁺ pueden reaccionar con otras especies en la interfase. Los huecos pueden oxidar directamente a las especies orgánicas (D) adsorbidas sobre la partícula semiconductora o puede dar lugar a radicales hidroxilos ([•]OH), mediante la oxidación del agua en los mismos, o de los grupos hidroxilos superficiales. Estos radicales hidroxilos altamente reactivos pueden atacar a los compuestos orgánicos presentes en la superficie o próxima a ella.

Los electrones reducen a un aceptor de electrones (A), adsorbido en la superficie del semiconductor o bien son capturados por el oxígeno adsorbido sobre la superficie del semiconductor originando así al anión radical superóxido ($O^{-\bullet}_2$) (Ec. 3), el cual es un agente oxidante muy poderoso, reduciéndose así la probabilidad de recombinación del par e⁻-h⁺. Además, dicho anión radical superóxido puede reaccionar con diferentes especies o generar radicales hidroxilos. La reducción del anión superóxido genera al dianión peróxido ($O_2^{2^-}_{(ads)}$) (Ec. 4).

$$TiO_{2}(e_{BC}^{-})+(O_{2})_{ads} \rightarrow TiO_{2}+O_{2}^{\bullet-} Ec. 3$$
$$TiO_{2}(e_{BC}^{-})+O_{2}^{\bullet-} \rightarrow TiO_{2}+O_{2}^{2-} Ec. 4$$

Los radicales hidroxilos se originan mediante una serie de pasos sucesivos que se muestran en las Ec. 5-Ec.11. La protonación del anión superóxido da lugar al radical hidroperóxido (Ec. 5), y éste a su vez, puede descomponerse en peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular (Ec. 6).

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \leftrightarrow HO_2^{\bullet}$$
 Ec.5

 $2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 Ec.6$

Por otro lado, el radical hidroperóxido puede combinarse con el radical superóxido y formar así el ion hidroperóxido (Ec.7), el cual a través de una protonación da lugar al peróxido de hidrogeno (Ec.8).

$$HO_{2}^{\bullet}+O_{2}^{\bullet-} \rightarrow HO_{2}^{-}+O_{2} \quad Ec.7$$
$$HO_{2}^{-}+H^{+} \rightarrow H_{2}O_{2} \quad Ec.8$$

A partir del peróxido de hidrógeno se generan los radicales hidroxilos, bien al reaccionar con el ion superóxido (Ec.9), al capturar directamente electrones de la superficie del catalizador (Ec.10) o por ruptura homolítica (Ec.11).

$H_2O_2+O_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet}+O_2+HO^{\bullet}$	Ec.9
$H_2O_2+TiO_2(e_{BC}^-)\rightarrow HO^{\bullet}+HO^-$	Ec.10
$H_2O_2+h\upsilon\rightarrow 2HO^{\bullet}$	Ec.11

1.3.1 Óxido de titanio (TiO₂) en fotocatálisis.

Dentro de la amplia variedad de semiconductores, el más utilizado es el óxido de titanio (TiO₂), debido a su inocuidad, su bajo coste de producción y su estabilidad, tanto química como biológicamente. En la naturaleza existe en tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). La energía de band gap (Eg) para la anatasa y el rutilo es de aproximadamente 3.2 eV y 3.0 eV respectivamente. La fase anatasa es la más activa fotocatalíticamente, debido a su mayor cristalinidad que ofrece menor número de defectos, los cuales actúan como centros de recombinación para los pares e⁻.h⁺ fotogenerados [29].

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende en gran medida de las características fisicoquímicas de los fotocatalizadores utilizados, y éstas, a su vez, dependen del tipo de método de síntesis utilizado, los cuales pueden ser coprecipitación, intercambio iónico, síntesis hidrotermal, microemulsión y sol-gel [30]. El TiO_2 usado en esta Tesis Doctoral fue sintetizado por el método sol-gel descrito en [31]. Las principales reacciones involucradas en este proceso son: hidrólisis condensación o polimerización y gelificación [32]:

- Hidrolisis: los soles se forman por la mezcla de los precursores en un disolvente adecuado (agua para las sales inorgánicas y agua/alcoholes para los alcóxidos) a un valor de pH que evite la precipitación. La sal inorgánica en agua pura, se disuelve y los cationes metálicos, se solvatan con moléculas de agua. La desprotonación de una o más moléculas de agua que rodean el catión metálico, tiene como consecuencia la formación de tres tipos de ligandos que se definen como acuo M(H₂O), hidroxo (M-OH) u oxo (M=O).
- Condensación: se producen reacciones de condensación por formación de puentes hidroxo (M-OH-M) o puentes oxo (M-O-M). En estas reacciones se libera una molécula de agua (precursores inorgánicos) o alcohol (precursores orgánicos).
- Gelificación: Las reacciones de condensación y policondensación siguen produciéndose, y dan lugar al gel. El proceso de gelificación depende de varios factores, como el pH, la temperatura, la velocidad de mezclado y la cinética de la condensación.

Después el gel se deja envejecer para que el líquido que envuelve al gel continúe experimentando modificaciones tanto químicas como físicas. Transcurrido el tiempo de envejecimiento el gel se deja secar a temperatura ambiente para eliminar gran parte del líquido que se encuentra en la estructura porosa del gel. Finalmente, se somete al gel a un tratamiento térmico que en este caso fue a 750 °C, esto constituye la última fase de la síntesis, en la cual se produce la eliminación de los compuestos orgánicos remanentes e induce a la cristalización del TiO₂. En el capítulo 2, se detalla la síntesis del catalizador sintetizado en el laboratorio.

1.3.2 Factores que afectan a la fotocatálisis.

Se ha demostrado que la carga de catalizador, el tipo y concentración inicial del contaminante, la intensidad de la luz UV, la cantidad de oxígeno, la temperatura, el pH del medio, etc. Son los principales parámetros que afectan a la velocidad de degradación. En las siguientes secciones se detallará cada parámetro.

1.3.2.1 La carga del catalizador.

La eliminación de los compuestos orgánicos se incrementa con el incremento de la carga de catalizador en el medio, debido al aumento del área superficial expuesta y que por tanto estará disponible para la adsorción de los contaminantes y facilitar así la posterior degradación de los contaminantes. Existe un valor óptimo tal que, por encima de dicho valor, aumenta la opacidad de la solución, debido a la mayor dispersión de la luz por las partículas de catalizador, causando así una reducción de la penetración de la luz en la suspensión, lo que consecuentemente provocará una disminución de la actividad fotocatalítica [30]. La dosis óptima de catalizador y la efectiva penetración de la luz son muy importantes para el diseño de un reactor con el fotocatalizador en suspensión. Si el espesor de la capa de la disolución excede la longitud de penetración óptica, el fotorreactor será ineficiente. Para los sistemas de TiO₂ inmovilizado, también hay un espesor óptimo de la película de catalizador. La zona interfacial es proporcional al espesor de catalizador, ya que la película es porosa. Por lo tanto, las películas gruesas favorecen la oxidación catalítica. Sin embargo, si el espesor de la película aumenta, también aumentará la resistencia interna a la transferencia de masa entre las especies orgánicas y los pares e-h⁺ fotogenerados. Esto a su vez, incrementaría la tasa de recombinación entre electrón y el hueco, lo que sin duda reduciría el rendimiento fotocatalítico.

1.3.2.2 Concentración del contaminante.

La concentración inicial del contaminante es un factor importante en el proceso fotocatalítico. A concentraciones bajas, la velocidad inicial de fotodegradación es proporcional a la concentración inicial del contaminante. A medida que aumenta la concentración del contaminante se saturan los sitios activos del catalizador y entonces el catalizador no admite la adsorción de más moléculas orgánicas. En tales circunstancias, una menor disposición de sitios activos en el catalizador supondrá que las especies reactivas de oxígeno (ROS), como los grupos hidroxilos $^{\circ}$ OH, el anión superóxido $O_2^{\circ^{-}}$ son insuficientes para la completa fotoxidación de los compuestos orgánicos adsorbidos, disminuyendo, por tanto, su velocidad.

Además, los intermedios generados durante el proceso fotocatalítico también afectan a la tasa de eliminación de los compuestos parentales. Una concentración de

compuesto inicial más alta dará lugar a una mayor concentración de compuestos intermedios que competirán por los centros activos del catalizador [30].

Generalmente, las reacciones fotocatalíticas podrían explicarse de acuerdo con un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood (Ec. 12 y 13). El modelo de Langmuir-Hinshelwood ha sido desarrollado para describir cuantitativamente las reacciones heterogéneas tipo gas-sólido, donde el sólido comúnmente actúa como catalizador. Sin embargo, se emplea con bastante frecuencia para describir las reacciones heterogéneas con interfase líquido-sólido [33].

<u>Caso 1:</u>

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + KC}$$
 Ec.12

Donde C es la concentración del contaminante 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

Caso 2:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + KC + \sum_{i=1}^{n} K_i \cdot C_i} \quad \text{Ec.13}$$

Donde

K_i constantes de adsorción de los intermedios fotogenerados,

C_i concentración de los intermedios durante la reacción fotocatalítica.

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. El caso 1 (Ec.12), supone que la reacción tiene lugar entre el sustrato adsorbido y el radical hidroxilo, o bien con los huecos de la superficie del fotocatalizador. El caso 2 (Ec.13), tiene en cuenta las mismas consideraciones que el caso 1, además de tener en cuenta la posible interferencia del disolvente y de la aparición de los intermedios.

De acuerdo a la ecuación del caso 1, a medida que aumenta la concentración del contaminante, el orden de reacción pasa de uno a cero, justo cuando se alcanza la saturación de la superficie del catalizador debido al exceso de contaminante y a partir de entonces la velocidad es constante e independiente de la concentración de contaminante.

1.3.2.3 <u>Temperatura.</u>

A temperaturas bajas (-400-0 °C) y altas (T>70-80 °C) la actividad del proceso fotocatalítico decrece, esto se debe a los procesos de adsorción y desorción de los sustratos. A temperatura baja se favorece la adsorción de los productos finales de reacción que pueden bloquear la actividad del catalizador y la desorción de los sustratos está favorecida por el aumento de la temperatura por encima de 80°C. Finalmente, la temperatura óptima para los procesos fotocatalíticos se encuentra comprendida entre los 20 °C y los 80 °C [34].

1.3.2.4 Longitud de onda.

Las variaciones de la velocidad de reacción de la fotocatálisis heterogénea como una función dependiente de la longitud de onda de la radiación empleada, sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su energía de intervalo de banda. Para la fase cristalina rutilo, cuya energía del band gap, Eg = 3.02 eV y la fase anatasa con Eg = 3.23 eV se requieren longitudes de onda que cumplan con $\lambda \le 410$ nm y 384 nm, respectivamente, es decir, en el entorno espectral de la raciación UV (UVA) [35].

1.3.2.5 Flujo de fotones

La velocidad de reacción (r) es proporcional al flujo fotónico Φ [35]. Esto confirma la naturaleza foto-inducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas foto-inducidas (electrones y huecos) al mecanismo de reacción. Sin embargo, por encima de un cierto valor, estimado en 25 mW \cdot cm⁻² en experimentos de laboratorio, la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, esto último es debido a que a alta intensidad de luz, el flujo fotónico provoca un aumento en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco [36].
1.3.2.6 Efecto del oxígeno.

El oxígeno es esencial para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos empleando fotocatalizadores basados en sólidos con propiedades semiconductoras. El oxígeno molecular disuelto es fuertemente electrofílico y por lo tanto un aumento de su contenido reduce la recombinación $e^{-}-h^{+}$. Sin embargo, concentraciones elevadas conducen a un descenso de la velocidad de reacción, atribuido a una superficie de TiO₂ altamente hidroxilada lo que puede provocar la inhibición de la adsorción de contaminantes a los sitios activos del catalizador [30].

1.3.2.7 Efecto del pH

Cambios del pH del medio afectan a la densidad de carga eléctrica superficial de los fotocatalizadores, adsorción de iones inorgánicos (especies aniónicas y cationicas) presentes en el agua [37], al tamaño promedio de agregados y a la forma química de los compuestos usados como sustratos a eliminar. Cuando el pH operativo tiene un valor inferior al que corresponde al punto de carga cero del catalizador (PZC), la densidad de carga superficial del catalizador es positiva. Esto puede incrementar la adsorción sobre la superficie del TiO₂ de especies aniónicas. En cambio a pH > PZC (TiO₂), la superficie del catalizador tendrá un predominio de densidad de carga negativa, lo que favorecerá la adsorción de especies cationicas [37].

El tamaño de agregados de partículas de TiO_2 tiende a disminuir cuando el valor de pH del medio es diferente al PZC, debido a las repulsiones electroestáticas entre las partículas y el caso contrario se produce a pH próximos al PZC donde las interacciones eléctricas desaparecen por la ausencia de carga superficial y el tamaño de agregados de las partículas tiende a aumentar.

Además, la carga superficial del catalizador también afecta a la formación de radicales hidroxilos. La razón de los cambios en la densidad de carga superficial del TiO_2 en función del valor del pH del medio, se debe, fundamentalmente, al carácter anfotérico que presenta, pudiendo predominar la densidad de carga positiva o negativa (Ec.14-15).

$$TiOH+H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+$$
 pKa = 4.5 Ec.14

 $TiOH+OH^{-}\leftrightarrow TiO^{-}+H_{2}O$ pKa = 8 Ec.15

El PZC del TiO₂ suele ser 6 [38]. La superficie a pH < 6 estará cargada positivamente favoreciendo la migración de electrones fotogenerados y reduciendo la recombinación e⁻-h⁺. Sin embargo, producirá menos radicales oxigenados. Por el contrario, cuando la superficie del catalizador está cargada negativamente (pH > 6) mejorará el transporte de huecos hacia la superficie, y estos reaccionarán con OH⁻ y H₂O para generar radicales hidroxilo [•]OH [39].

1.4 FOTOCATALIZADOR SOPORTADO.

Los sistemas con catalizador en suspensión permiten mayor área superficial expuesta en contacto con la disolución y la posibilidad de aumentar la masa de fotocatalizador, lo que permite obtener mejores rendimientos fotocatalíticos que los obtenidos en sistemas con catalizador inmovilizados. Sin embargo, los sistemas con catalizador suspendido resultan inviables en el escalado a una aplicación real [40]. Además, trabajar con partículas de TiO₂ suspendidas no resulta factible, debido a la necesidad de realizar una filtración después del tratamiento fotocatalítico, lo que supondría un coste económico muy elevado, es por ello que surge la necesidad de utilizar catalizadores inmovilizados, permitiendo así trabajar en continuo. Además, en un sistema en suspensión es complicado alcanzar una iluminación homogénea para todas las partículas del fotocatalizador, debido a que la penetración de la radiación en la suspensión está limitada.

Los reactores con catalizador inmovilizado permiten una gran versatilidad, en cuanto al tipo de reactor como por ejemplo: reactor de cable de fibra óptica, reactor tubular, reactor multitubular, reactor tubular en espiral de vidrio, reactor de lecho empacado, reactor de disco rotatorio con controlador periódico de irradiación, etc. [41]. Así como también en cuanto al tipo de soporte: vidrio, gel de sílice, metal, cerámica, polímeros, películas delgadas, fibras, arcillas, zeolitas, alúmina, carbón activado, celulosa, paredes de un reactor, etc.[42-45].

Sin embargo, por su simplicidad y similitud con una planta solar fotocatalítica se ha escogido un reactor anular para llevar a cabo los experimentos con catalizador inmovilizado en este Trabajo de Tesis Doctoral. Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos [46]:

- El área superficial del catalizador expuesta a la disolución es menor que cuando el catalizador está en suspensión, y por tanto se debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser inerte. Además, debe existir una muy buena adherencia entre el TiO₂ y el soporte; esta condición es crítica ya que la abrasión causada por la circulación del agua o del fluido gaseoso, puede provocar desprendimientos de catalizador y, en consecuencia, una disminución de la actividad.
- La vida útil del catalizador debe garantizar un uso sucesivo, por lo que debe evitarse el envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

Hoy día, las estrategias están enfocadas a mejorar el método de fijación del TiO_2 en el soporte, aumentar el área específica iluminada del catalizador, incrementar la capacidad de adsorción y analizar la influencia de estos parámetros en la selectividad de la reacción fotocatalítica [47]. En el trabajo de M.I Maldonato et al. [47], se expone un resumen sobre los métodos más utilizados para crear recubrimientos de catalizador:

- a) Deposición Química de Vapor (CVD, *chemical vapor deposition*). Los precursores están en fase vapor y reaccionan formando una película sólida sobre el soporte, que se encuentra a temperatura elevada. Según el método se puede operar a presión atmosférica, a baja presión o a alto vacío.
- b) Bombardeo (*sputtering*). En una cámara a presión menor de 10⁻⁵ Torr se encuentra un blanco-cátodo (Ti en este caso) que se bombardea con un gas inerte (Ar) o reactivo (O₂, permite oxidar el Ti). Los iones del gas acelerados eléctricamente llegan al blanco con energías entre 10 y 30 eV y arrancan átomos y electrones. Los átomos forman una película sobre el soporte –cátodo– mientras que los electrones ionizan el gas hasta obtener un plasma auto-mantenido.
- c) Sol-Gel. Se deposita sobre el soporte una suspensión de partículas del óxido metálico, que se obtiene a partir de reacciones de hidrólisis/condensación de precursores como sales, alcóxidos u organométalicos. Para la deposición de fases líquidas se pueden emplear varios métodos:
 - 1. *Dip-coating* consiste en la inmersión del soporte en la fase líquida, la cual consiste en una suspensión de TiO₂ y retirarla a velocidad constante.

Este proceso se optimiza para conseguir un espesor de película determinado sobre el soporte adaptando el número de ciclos de inmersión-emersión, para una determinada carga de TiO_2 en la suspensión.

- 2. *Spin-coating*. Análogo al procedimiento de *Dip-coating*. La diferencia radica en que la fase líquida, que contiene al TiO₂, se deposita sobre el soporte que está girando continuamente, debido a que está a una plataforma giratoria. Esto permite la expansión del depósito, al tiempo que se favorece la eliminación del exceso, por acción de la fuerza centrífuga, y por la evaporación.
- Spray. Pulverización directa de la suspensión líquida sobre el soporte. Mediante esta técnica resulta complejo obtener películas delgadas de espesor uniforme.

Si el soporte es conductor, es posible emplear otras técnicas como el *electrospray* o la electroforesis [48].

1.4.1 Método dip-coating.

El método *dip-coating* ha sido la base de la mayor parte de los estudios de esta Tesis Doctoral y, por tanto, a continuación, se describirá con detalle dicho procedimiento. En la Figura 2, se muestran los procesos que tienen lugar en el recubrimiento de soportes por el método *dip-coating* que consiste en cinco etapas: inmersión, deposición, drenado y evaporación. El proceso de recubrimiento a velocidad controlada se explica con detalle en la referencia publicada por R.J. Candal et al. [46], y comienza cuando el soporte se sumerge en una suspensión o "sol" a una velocidad descendente controlada. Seguidamente, comienza a retirarse el soporte (también a velocidad controlada), la capa de líquido se separa entonces en dos corrientes: una que sigue al soporte y otra que cae de vuelta al baño que contiene la suspensión.



Figura 2: Proceso del *dip-coating*. a) Inmersión, b) Deposición y Drenado c) Evaporación [46].

El espesor del recubrimiento depende de la altura (h) a la cual se produce la división de las dos corrientes, esta altura depende a su vez de la interacción de tres fuerzas: la viscosa de arrastre, la gravedad y la tensión superficial en el menisco cóncavo. Cuando la velocidad de retirada del sustrato (U) y la viscosidad del líquido η son suficientemente grandes, la tensión superficial es despreciable, entonces el espesor de la película es el resultado de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad (g) (Ec.16):

$$h = c(\eta U/\rho g)^{1/2}$$
 Ec.16

Donde c = 0.8 para líquidos newtonianos, ρ = densidad del líquido, g = aceleración gravitatoria.

En las deposiciones donde se utiliza un sol-gel como suspensión, η y U son lo suficientemente pequeñas, y por tanto debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad:

$$h = 0.94(\eta U/\gamma)^{2/3}(\eta U/\rho g)^{1/2} = 0.94(\eta U)\gamma^{-1/6}(\rho g)^{1/2}$$
 Ec. 17

La ecuación Ec.17, es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante es, que cuanto mayor es la velocidad de retirada (U), mayor será el espesor de la película [49], debido a una mayor cantidad de líquido se retraerá del soporte por fricción viscosa. Aumentos en la viscosidad de las suspensiones, lo cual se consigue con incrementos de la concentración de catalizador prefabricado¹ en la suspensión o aumentos del precursor en el caso de soles, generan películas más gruesas [50-52]. En algunos trabajos se señala que la concentración de catalizador o precursor es más importante en el espesor de la película, que la influencia que pueda tener el valor de la velocidad de emersión [49]. Por otro lado, otras variables a tener en cuenta son: el número de ciclos y el tipo de disolvente en la síntesis del sol-gel. Yoko et al. [53], encontraron un aumento en el espesor de las películas al usar como disolventes en la síntesis de sol-gel: etanol/isopropílico > etanol/2-etoxietanol > etanol. Se ha encontrado, en varios estudios, que aumentos en el número de ciclos de inmersión conlleva a incrementos del espesor de los recubrimientos [49, 54, 55].

El espesor de recubrimientos juega un papel importante sobre la actividad fotocatalítica. Dicha influencia, parece que radica en que cuando se producen depósitos con aumentos en el espesor de las películas, pueden mejorar la cristalinidad de los materiales, sobre todo en procesos que implican el método sol-gel [56, 57]. Al mejorarse la cristalinidad, se produce una disminución en el número de defectos cristalinos y, por tanto, cabe la posibilidad de que se reduzca la tasa de recombinación e⁻-h⁺, mejorando así la actividad fotocatalítica [58]. En esta Tesis Doctoral se estudió el efecto del número de ciclos con la actividad fotocatalítica cuando se emplean catalizadores prefabricados, cuyos resultados pueden verse en el capítulo 5.

1.5 TIO₂ MODIFICADO. FOTODEPOSITADOS.

Una forma de mejorar la fotoactividad del TiO₂, es favoreciendo la separación del par e^-h^+ mediante la deposición de metales sobre el óxido de titanio. Este procedimiento se ha utilizado frecuentemente como una técnica para mejorar su actividad fotocatalítica y evitar la recombinación e^-h^+ . Los depósitos de metal en la superficie del fotocatalizador, se comportan como trampas para los electrones fotogenerados, debido a que su nivel de Fermi es menor que el del TiO₂, proporcionando sitios para la acumulación de éstos. Esto mejora la separación de los pares e^-h^+ fotogenerados, así como la separación de los sitios donde ocurre la reducción (depósitos de metal) y la oxidación que tiene lugar en la superficie del fotocatalizador

¹ Catalizador prefabricado considérese a aquel catalizador que previamente había sido sintetizado.

[59, 60]. Además, los fotoelectrones pueden mejorar la tasa de fotorreducción del oxígeno y favorecer la generación de radicales hidroxilo [61], lo que contribuiría a una mejor fotoeliminación. Además, la incorporación de metales produce una ampliación del espectro absorción hacia la región de la luz visible por la formación de plasmones [62-66].

En la literatura se recoge un amplio número de estudios relacionados con la modificación del TiO₂ por adición de metales nobles como el Pd, Pt y Ag [65, 67-79]. Es por ello, que con objeto de mejorar la eficiencia del fotocatalizador basado en TiO_2 , en esta Tesis Doctoral, se han utilizado dichos metales con objeto de obtener fotocatalizadores basados en TiO₂ modificados por fotodeposición. La eficiencia resultante de la adición de metales nobles depende de varios factores como el método de preparación, la cantidad de metal empleada, la cantidad de metal obtenida, la naturaleza del precursor metálico, el tamaño promedio y la forma de las nanopartículas metálicas fotodepositadas. Los métodos más usuales para la modificación del TiO₂ por adición de partículas metálicas son la impregnación, la deposición-precipitación y la fotodeposición [78, 80, 81]. Además del método usado para la metalización del TiO₂, es importante considerar cuál es el contenido óptimo de metal. Normalmente, el contenido óptimo de metal se encuentra comprendido entre 0.5- 2% en peso [82-84]. Un exceso de metal puede reducir la actividad, debido a que puede bloquear los centros activos de reacción del TiO₂, reduciendo así la absorción de luz y, por tanto, disminuyendo la generación de pares e⁻-h⁺. Además, un alto contenido de metal implica mayor proximidad de las partículas metálicas que pueden hacer que estas actúen como centros de recombinación para las cargas fotogeneradas.

En el presente Trabajo, se ha realizado un estudio de la adición de metales nobles como la plata, platino y paladio mediante la fotodeposición de los mismos sobre TiO₂, evaluando el efecto del contenido de metal y sus propiedades fisicoquímicas sobre la oxidación fotocatalítica de varios contaminantes en diferentes fases: fenol (PHL), isoproturon (IP) y diclofenaco de sodio (DCF) (fase acuosa) y tolueno (fase gaseosa).

1.6 OBJETIVOS DE LA TESIS.

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es estudiar el uso de la fotocatálisis heterogénea como técnica de descontaminación en efluentes acuosos y gaseosos, bajo las premisas de obtener el máximo rendimiento, mínimo coste y mejor optimización de los procesos utilizados. A continuación, se describen los objetivos generales que se desarrollan en varios capítulos:

- En el CAPITULO 3, un catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂) fue modificado superficialmente con la adición de metales nobles (Pt, Pd y Ag) con objeto de estudiar el efecto de la adición de metales en la actividad fotocatalítica del fotocatalizador. La selección de este fotocatalizador se basa en varios trabajos publicados donde se ha demostrado su alta capacidad fotocatalítica en la degradación de varios contaminantes [31, 85-87]. Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores modificados con metales y se probó su fotoactividad en suspensión en la fotoxidación de varios contaminantes: PHL, IP y DCF en fase acuosa. Los intermedios de degradación de todos los contaminantes fueron identificados, lo que permitió proponer diferentes mecanismos de degradación.
- El uso de TiO₂ en suspensión en contacto con los contaminantes en disolución acuosa supone una serie de limitaciones que impiden escalar el proceso UV/TiO₂, entre ellos: el elevado coste de filtración y la posibilidad de escapes de partículas de TiO₂ al medio, lo que lo convertiría en un nuevo foco de contaminación. Como alternativa se puede usar el catalizador inmovilizado en un suporte inerte, aunque deben asegurarse dos factores importantes como son: alta actividad fotocatalítica y buena adhesión al soporte. Por esta razón se ha realizado un estudio con objeto de obtener el número de recubrimientos de catalizador óptimo, con el fin de alcanzar máxima eficiencia fotocatalítica y mejor adherencia. Una vez establecido el número de ciclos óptimo, para los catalizadores estudiados, se evaluó su actividad fotocatalítica con tres contaminantes: PHL, IP y DCF, en agua pura y en muestras de agua real procedente de dos EDARs, además se realizaron reutilizaciones de las películas con cada uno de los contaminantes. Se contrastaron los resultados de las cinéticas, con medidas de la toxicidad de cada muestra mediante estudios de toxicidad con Vibrio fischeri para verificar la detoxificación del agua tras finalizar el tratamiento fotocatalítico. Finalmente, se estudió, si los materiales fotodepositados con metales difieren en su actividad al inmovilizarlos en un

soporte, frente a su uso en un sistema en suspensión. Todos estos estudios se presentan en el **CAPITULO 4**.

- El CAPITULO 5, se centra en el objetivo de optimizar los recubrimientos usando el método *dip-coating*. Para este propósito se estudió: el efecto del tipo dispersante usado en las suspensiones con catalizador prefabricado, la adición de ácido y/o una cierta proporción de agua a dicha suspensión, molienda de los catalizadores previa al recubrimiento, tratamiento térmico para mejorar la adherencia del TiO₂ al soporte de vidrio y modificación del soporte por abrasión física. También se evaluaron otras técnicas de recubrimiento como deposición química de vapor (CVD) a presión atmosférica (APCVD) y de vapor asistida por aerosol (AACVD).
- El tolueno pertenece a la familia de los compuestos orgánicos volátiles (COV's), los cuales tienen efectos gravemente perjudiciales a largo plazo sobre los seres humanos y son considerados cancerígenos, mutagénicos o teratogénico. Los niveles de tolueno medidos en el aire rural, urbano, y en el interior de los hogares son del orden de 1.3, 10.8 y 31.5 mg·m⁻³, respectivamente [20]. El tolueno también contamina las aguas superficiales y los océanos a través de varías vías de entrada como son: los vertidos directos de efluentes industriales, especialmente de los centros de producción y refinerías químicas, derrame, lixiviación, escorrentía y la deposición atmosférica. La eliminación de tolueno supondrá un aumento en la calidad del aire y de las aguas superficiales y, por ende, de los océanos. Éstas han sido las principales razones para la dedicación del CAPITULO 6, al estudio de la fotoxidación del tolueno gaseoso usando la fotocatálisis heterogénea. Con objeto de obtener la mayor tasa de eliminación del tolueno y sus intermedios, se prestó especial atención a las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, tales como, por ejemplo, la composición de fases, el área superficial, el tamaño de dominio cristalino y la hidrofobicidad. Además, se evaluó el efecto de la humedad y la adición de metales al TiO₂ sobre la tasa de fotoxidación del tolueno.

CAPÍTULO 2: MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA.

CAPÍTULO 2: MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y METODOLOGÍA.

2.1 REACTIVOS.

A continuación, aparecen los detalles de los reactivos más relevantes utilizados en esta Tesis Doctoral.

Líquidos.

Ácido metasulfónico ≥99%, Fluka Hidróxido de sodio 98%, Panreac Metanol ≥99.9%, Sigma-Aldrich Etanol ≥99.9%, Sigma-Aldrich Butóxido de titanio 97%, Sigma-Aldrich Ácido cítrico 99.5%, Panreac Formiato de amonio ≥99%, Panreac Acetonitrilo \geq 99.8%, grado cromatográfico Ácido fosfórico ≤85%, Sigma-Aldrich Isopropanol 98.5%, Panreac Nitrato de paladio (II) dihidratado 99%, Sigma-Aldrich Nitrato de plata 99%, Sigma-Aldrich Fenol \geq 99.0% Sigma Isoproturon \geq 99.0% Fluka Diclofenaco de sodio \geq 99.0% Sigma-Aldrich Gases. Tolueno 25.0% Air liquide Aire, Carburos Metalicos, S.A. Nitrógeno, Carburos Metalicos, S.A.

Helio, Carburos Metalicos, S.A.

<u>Sólidos.</u>

AEROXIDE® TiO₂ P25, *Evonik* óxido de titanio comercial, 80% anatasa, 20% rutilo.

Evonik P90, Evonik, óxido de titanio comercial, 100% anatasa.

Hombikat Sachtleben Chemie, óxido de titanio comercial, 100% anatasa.

Millenium PC100, *Millenium Inorganic Chemicals*, óxido de titanio comercial, 100% anatasa.

PC500 CristalACTiVTM PC500, óxido de titanio comercial, 100% anatasa.

Aldrich, Sigma-Aldrich, 100% anatasa.

Kronos vpl 7000, Kronos International, 100% anatasa.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

2.2.1 TiO₂ sintetizado en el laboratorio.

El catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂) fue sintetizado siguiendo un proceso sol-gel descrito en un trabajo previo [31]. Se emplearon dos disoluciones (A y B). La disolución A consistió en una mezcla de etanol-*terc*-butóxido de titanio en una relación molar 50:3.5, respectivamente. La disolución B, consiste en una mezcla de agua-etanol-ácido cítrico en una relación molar 50:60.8:0.36, respectivamente. Seguidamente la disolución A se añade gota a gota a la B. La mezcla se agita durante 3 h. Después del tiempo de envejecimiento (48 h), el catalizador es secado a 100°C durante 24 h. Finalmente, el catalizador se calcinó siguiendo un programa de temperatura: 29° C·h⁻¹ hasta alcanzar la temperatura de 750°C, la cual se mantiene constante durante 3 h.

Se empleo un molino planetario Fritsch Pulverisette 7 Premium Line (Figura 3) para moler muestras del catalizador sintentizado en el laboratorio a dos tiempo diferentes 6 min (TiO₂-M) y a 30 min (TiO₂-SM) las cuales fueron empleadas en el estudio de optimización de las películas de TiO₂ (capítulo 5). El procedimiento consintió en introducir en un recipiente de óxido de zirconio con carcasa de acero inoxidable, 4 gramos de muestra de TiO₂, 20 ml de disolvente (etanol o metanol) y 124 bolas de óxido de zirconio de 5 mm de tamaño, seguidamente se activo el programa de inicio a 700 rpm durante 6 ó 30 minutos. Después de la molienda, el volumen de las suspensiones se aumentó hasta 250 ml para seguidamente proceder al recubrimiento del tubo de vidrio de borosilicato por el método *dip-coating* que se describe en el apartado 2.2.3.



Figura 3: Molino planetario Fritsch Pulverisette 7 Premium Line y recipiente de óxido de zirconio con carcasa de acero inoxidable.

2.2.2 TiO₂ modificado.

2.2.2.1 <u>Método de fotodeposición de metales.</u>

La fotodeposición de metales sobre TiO_2 involucra la reducción de iones metálicos al capturar los electrones fotogenerados, generados por la incidencia de luz UV. Estos iones metálicos se encuentran previamente adsorbidos sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . El proceso anódico es la oxidación del agua por los huecos en la banda de valencia. Por lo general, se adicionan aditivos (donadores de electrones) como acetato, formaldehído, metanol o isopropanol que actúan como agentes de sacrificio.

El método de fotodeposición de metales seguido fue similar al descrito por D. Hufschmidt et al. [77]. Se utilizó un reactor Photochemical Reactors Ltd, similar al que se muestra en la Figura 4. El reactor está fabricado en vidrio borosilicato y cuenta con una capacidad efectiva de 400 mL.



Figura 4: Reactor de fotodeposición (Photochemical Reactors Ltd) [88].

Dentro del reactor se introduce una suspensión compuesta por 5 g·L⁻¹ de TiO₂ en una mezcla agua-isopropanol (concentración final 0.3 M) y la cantidad apropiada de precursor metálico para un volumen total de 400 mL de disolución. El isopropanol fue usado como agente de sacrificio en el proceso de fotodeposición, y se establecieron condiciones anóxicas, gracias a un flujo continuo de gas nitrógeno a través de la mezcla. La ausencia de oxígeno favorece la reducción del precursor metálico, al evitarse la competencia del O₂ con el precursor metálico por los electrones de la banda de conducción [89].

Se utilizó una lámpara de mercurio de 400 W con un flujo de fotones de $2.6 \cdot 10^{-7}$ Einstein·s⁻¹·L⁻¹ (el espectro de emisión presenta bandas a longitudes de onda menores a 400 nm) para provocar la reducción de los precursores metálicos. La lámpara va colocada en el interior de una camisa de cuarzo que se mantiene refrigerada para mantener el proceso a temperatura constante de 25°C. Durante todo el proceso de fotodeposición la mezcla permanece bajo agitación magnética. El producto resultante fue entonces recuperado mediante centrifugación y secado a 100°C durante 24 h.

Como precursores metálicos se emplearon nitrato de plata, nitrato de paladio II dihidratado y ácido hexacloroplatínico hexahidratado, que fueron, respectivamente, los precursores de la plata, paladio y platino. El valor del pH es muy importante en el proceso de fotodeposición. Valores de pH ácido o por debajo del punto isoeléctrico del TiO₂, favorece que la superficie del catalizador se cargue positivamente, lo que favorece la adsorción de los aniones metálicos (PtCl₆²⁻) sobre la superficie del catalizador. Los aniones adsorbidos pueden entonces reducirse (Pt⁰), aceptando los electrones

fotogenerados desde la banda de conducción. Es por ello que el pH natural de las suspensiones realizadas con el precursor platinizado no fue modificado, el cual resultó próximo a un valor de 3.

Los pH naturales de las suspensiones con el nitrato de plata y el nitrato de paladio II dihidratado también fue próximo a 3. En estas circunstancias, y a ese valor de pH, los precursores del metal son cationes solvatados. Sin embargo, se hallan en condiciones anóxicas donde se favorece la fotorreducción de los cationes metálicos y, además, sus potenciales de reducción están por debajo del nivel de energía de la banda de conducción del TiO₂.

Los valores finales para el pH de la suspensión, después de la fotodeposición fueron 3, 8 y 12 para las suspensiones con Pt, Pd y Ag, respectivamente. El nitrato puede sufrir reducciones con consumo de iones hidrógeno que podrían explicar el aumento del pH observado al final de la fotodeposición. Al incrementarse el valor del pH se puede producir la precipitación de los hidróxidos de Ag y Pd. Como el valor de pH al fotodepositar la plata supera el valor de 8 [90], es muy probable que se produzca la precipitación del hidróxido de Ag, que una vez filtrado y secado puede derivar a óxido de plata. El valor del pH que se alcanza al final de la fotodeposición de Pd, está por debajo del valor necesario para que éste precipite en forma de hidróxido, que de acuerdo con el valor de su constante del producto de solubilidad [91], dicho valor es de 11.7.

2.2.2.2 <u>Fotodeposición de plata sobre películas de TiO₂ (APCVD).</u>

Se realizó una fotodeposición de Ag sobre películas de TiO_2 sintetizadas por deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD) siguiendo un método similar al descrito en la literatura [92]. En los estudios iniciales de fotodeposición de plata, las muestras de capa fina de TiO_2 depositadas en vidrio flotante fueron sumergidas en 95 mL de una disolución 0.5 mM de nitrato de plata (AgNO₃) en metanol y se iluminaron con luz ultravioleta UVA (365 nm) a diferentes tiempos: 15, 30, 45, 60 y 75 min. De esta forma, se obtuvieron muestras con distinta carga de plata depositada, para identificar la carga óptima a efectos de fotoactividad.

2.2.2.3 Pulverización catódica de platino.

Como en el caso de la fotodeposición de plata del apartado 2.2.2.2 varias muestras de TiO₂ (APCVD) se sometieron a pulverización para la deposición de platino a diferentes tiempos (30, 60, 90, 120 y 150 s). Las condiciones de deposición fueron fijadas a 25 mA y 0.1 torr de presión de argón.

2.2.2.4 Deposición química de platino (AACVD).

Se realizaron pruebas de deposición química de platino sobre las capas de TiO_2 usando AACVD. El método proporciona un gran control sobre la deposición de partículas de Pt sobre el TiO_2 con gran adherencia.

El método de deposición ha sido descrito en el apartado 2.2.4.1. Las mezclas precursoras contenían distintas concentraciones, se probaron 0.01 y 0.05 g, en 15 mL de metanol (CH₃OH) y ácido hexacloroplatinico hexahidratado (H₂PtCl₆·6H₂O) a efectos de estudiar la optimización de la deposición.

2.2.3 Preparación de TiO₂ inmovilizado por método *dip-coating*.

Se ha utilizado un "Dip coater" KSV instruments DX2S el cual es un equipo especializado en recubrimientos de capa fina. El Dip coater dispone de un brazo mecánico que realiza movimientos verticales ascendentes y descendentes programados en una secuencia. Esta secuencia se introduce a través de un software específico.

Los catalizadores empleados en esta Tesis Doctoral se han fijado sobre la superficie de un tubo cilíndrico hueco de borosilicato. Dicho soporte es sujetado por un extremo a la pinza del Dip-coater, y entonces se inicia la secuencia. A partir de ese momento, el sustrato se sumerge y emerge, repetidamente de una suspensión que se mantiene agitada mecánicamente (magnética), la cual se encuentra en una probeta y que contiene al fotocatalizador dispersado en un medio de composición controlada.



Figura 5: Imagen Dip coater KSV instruments DX2S.

En la fase de inmersión, el sustrato permanece sumergido dentro de la suspensión durante 4 min, tiempo suficiente para garantizar un óptimo contacto entre la suspensión y el sustrato. Después se inicia la fase de emersión o retirada del soporte desde la suspensión, éste permanece fuera de la suspensión durante 2 min, para facilitar el secado a temperatura ambiente de las películas de catalizador. La velocidad de descenso del soporte fue de 10 ± 0.5 cm·min⁻¹ y la velocidad ascendente fue de 50 ± 0.5 cm·min⁻¹. La elección de la velocidad de retirada se hizo para garantizar películas homogéneas. Velocidades de emersión bajas crean películas delgadas, pero velocidades de retirada muy altas crean capas no homogéneas debido al exceso de líquido que es arrastrado en el proceso de recubrimiento por inmersión [49, 52, 93].

Cada vez que se repite la secuencia se considera un ciclo. El número de ciclos se fija atendiendo al tipo de catalizador empleado para los recubrimientos, el tipo de estudio a realizar (medio acuoso o gaseoso) y las propiedades de estabilidad de la película final.

Para recubrir los sustratos se han probado varios catalizadores comerciales: Evonik P-25, Aldrich, Evonik P90, Hombikat, PC100, PC500 y Kronos vlp7000 y un catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂). Los sustratos se lavaron y se desengrasaron con etanol antes de realizar los depósitos de catalizador sobre ellos. Se realizaron suspensiones con diferentes alcoholes como dispersantes. El volumen de la suspensión se fijó en 250 mL por necesidades geométricas, debido a que la longitud del tubo de 300 mm necesita una altura equivalente para la correcta inmersión y el recubrimiento del sustrato en la suspensión.

Para ese volumen fue necesario, según la consistencia del catalizador, añadir una determinada cantidad. Para los catalizadores comerciales, con 10 g·L⁻¹ se obtiene una suspensión homogénea y lo suficientemente viscosa para lograr una buena adherencia al vidrio. Sin embargo, para el catalizador sintetizado en laboratorio se necesitó una suspensión con 16 g·L⁻¹ para obtener una cantidad de TiO₂ depositado similar al obtenido con el resto de suspensiones de catalizadores comerciales. Probablemente, debido a que este catalizador, posee una mayor velocidad de sedimentación, lo que implica que durante el descenso del sustrato, al introducirse en la suspensión de catalizador, se generan dos capas bien diferenciadas. Una superior con menor cantidad de TiO₂ y otra inferior con mayor cantidad de TiO₂.

Durante el proceso de recubrimiento, empleando el método de *dip-coating* fue preciso aplicar una agitación mecánica continua a las suspensiones, mediante el uso de un agitador magnético, con el objetivo de evitar que el catalizador sedimentara en el fondo del recipiente. Se decidió aplicar una agitación de 200 rpm para los catalizadores comerciales y 420 rpm para el TiO₂ sintetizado. Antes de comenzar el proceso de recubrimiento por el método *dip-coating*, las suspensiones se someten a un proceso de dispersión por ultrasonidos durante 1h para lograr la disgregación del catalizador y homogeneizar la suspensión.

2.2.4 Deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD).

La deposición química de vapor (CVD) implica la disociación y/o reacciones químicas de reactivos gaseosos en un entorno activado por calor, luz o plasma; seguido por la formación de un producto sólido y estable. El CVD implica el flujo de un gas precursor hacia la cámara donde se encuentra el soporte, que previamente ha sido calentado. Las reacciones químicas ocurren sobre o cerca de la superficie del soporte caliente, resultando la deposición de una fina película. Esto suele estar acompañado de la formación de subproductos gaseosos que son eliminados de la cámara con la ayuda de

un gas inerte (típicamente N_2) [94, 95]. La técnica CVD permite depositar materiales de una amplia gama con relativa facilidad, ofreciendo un gran control sobre la composición estequiométrica y sobre la estructura de las capas depositadas. Mediante CVD se obtienen películas con excelentes características de adherencia, pureza y uniformidad.

Las etapas del proceso son:

- 1) Introducción de gases en la cámara de reacción.
- 2) Desplazamiento de especies gaseosas hacia el soporte.
- 3) Reacciones químicas sobre el soporte y deposición de la película.
- 4) Desorción y eliminación de los subproductos gaseosos.

Existe una gran variedad de formatos de CVD, los cuales se diferencian generalmente en los medios por los que se inicia la reacción química. En esta Tesis Doctoral, se han empleado dos métodos para la síntesis de capas finas de TiO₂ anatasa: (a) CVD a presión atmosférica (APCVD) que utiliza precursores gaseosos o líquidos con alta presión de vapor y (b) CVD asistido por aerosol (AACVD), donde la mezcla precursora es arrastrada por medio de un aerosol líquido/gas, normalmente generado por ultrasonidos.

En la Figura 6, se muestra el montaje experimental del sistema de APCVD. La descripción detallada del sistema se puede encontrar en trabajos publicados por el grupo de la UCL (University College of London) [96]. Los precursores se calientan en unos recipientes cilíndricos de acero inoxidable (*bubblers*), creando así suficiente presión de vapor para ser arrastrados primero hacia la cámara de mezcla y seguidamente al reactor. El arrastre de los precursores se realiza mediante un gas inerte precalentado, normalmente nitrógeno. En los experimentos descritos, el nitrógeno empleado fue suministrado por la compañía British Oxygen (BOC, 99.99%). Todas las líneas, reguladores y válvulas de flujo son de acero inoxidable con un diámetro interno de 1/4 de pulgada a excepción de la entrada de la cámara de mezcla y el sistema de salida del reactor cuyo diámetro interno es de 1/2 pulgada. El sistema se mantiene a alta temperatura (200 – 250°C) para evitar una posible condensación de los gases. Se emplearon termopares Pt-Rh y controladores de calor Eurotherm para controlar y medir la temperatura y su evolución temporal, en todas las líneas de entrada del gas. Los precursores se mezclan a 250°C en una cámara de mezcla de acero inoxidable antes de

su introducción en el reactor. El reactor de APCVD consiste en un tubo de cuarzo que contiene una serie de cartuchos calentadores Whatman insertados en un bloque de grafito para calentar el soporte donde se realiza la deposición. La temperatura del soporte se controla por un termopar de Pt-Rh. Todo el sistema de CVD está instalado dentro de una campana de extracción.



Figura 6: Esquema del montaje experimental para la deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD).

En esta síntesis se emplearon cloruro de titanio (TiCl₄) y acetato de etilo $(C_4H_8O_2)$ como precursores de titanio y oxígeno, respectivamente. Los reactivos, TiCl₄ y C₄H₈O₂, se calentaron a 70 y 40°C, respectivamente, y los flujos se fijaron a 1.2 y 0.25 $L \cdot min^{-1}$, respectivamente. La deposición de capas finas de TiO₂ anatasa fue realizada sobre el substrato a 500°C. El tiempo típico de deposición fue de 2 min.; después fue necesario dejar enfriar a temperatura ambiente. El proceso de calentamiento y enfriamiento del reactor, dura varias horas, por lo que para hacer cada muestra se requirió de todo un día. El sustrato típico empleado en los estudios fotocatalíticos preliminares fue vidrio flotante de la casa comercial Pilkinton Group, el cual contiene una capa fina de SiO₂ que inhibe la difusión de iones (por ejemplo, Na⁺) presentes en el vidrio hacia el TiO₂. Se conoce que la presencia de iones de sodio inhibe la formación de la fase anatasa, lo que afecta a la actividad del fotocatalizador [97, 98]. Previamente a la deposición, todas las placas de vidrio se lavaron con isopropanol y acetona, y seguidamente se secaron con aire comprimido para eliminar cualquier rastro de agua. Es importante eliminar toda la humedad ya que el agua reacciona con los precursores de titanio.

2.2.4.1 Deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD).

El montaje experimental empleado para la técnica AACVD se muestra en la Figura 7 y ha sido descrito detalladamente en la literatura [99]. El principio de la técnica y el reactor son similares a los usados en la técnica de APCVD pero el montaje es más simple. En el caso de AACVD, se genera un aerosol a partir de una mezcla liquida de los precursores contenida en un frasco de vidrio. El aerosol es generado utilizando un humidificador de ultrasonidos (*Liquidfog*) a 40 kHz de frecuencia. Este aerosol se introduce en el reactor por una corriente de nitrógeno a través de unas conducciones de *poli-tetra*-fluoroetileno (PTFE, Teflón). En el reactor de AACVD suelen introducirse dos placas de vidrio; una placa es colocada encima del sustrato a 8 mm de separación para crear un flujo más laminar durante la deposición (Figura 7).

En las deposiciones por AACVD se probaron dos mezclas precursoras:

- 1) Isopropóxido de titanio (5g) y 20 mL de acetato de etilo (Mezcla A).
- 2) Etóxido de titanio (2g) y 20 mL de Hexano (Mezcla B)

El flujo de nitrógeno gaseoso (1 L·min⁻¹) fue continuo y se mantuvo durante 10-20 min. La deposición se realizó a 500°C. Las muestras obtenidas con la mezcla A, dieron lugar a películas de TiO₂ con una alta concentración de carbono como impureza, la cual no pudo ser completamente eliminada, después de someterla a calentamiento a una temperatura de 500°C durante 8 h. La mezcla B generó películas más limpias, libres de residuos carbonosos y fueron elegidas para la síntesis de las películas estudiadas en esta Tesis Doctoral.



Figura 7: Esquema del montaje experimental para la deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD).

2.3 DISEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL.

2.3.1 Reactores fotocatalíticos.

En este Trabajo de Tesis Doctoral, se han utilizado dos tipos de reactores fotocatalíticos: un fotorreactor discontinuo aireado y agitado provisto con un sistema de iluminación externa; y un fotorreactor continuo con tasa de recirculación del 100%. Se ha realizado tres tipos de experimentos en ambos sistemas cuyas particularidades se citan a continuación:

- Fotólisis: en ausencia de catalizador y bajo radiación UVA se pretende observar si el compuesto sufre fotodegración.
- Adsorción: los catalizadores en suspensión o en película, permanecen en oscuridad en contacto con los contaminantes en medio acuoso o gaseoso según el caso, hasta alcanzar la máxima saturación de los catalizadores con el contaminante. Los reactores son envueltos con papel de aluminio, durante el periodo de adsorción, para impedir la penetración de la luz.
- Cinéticas fotocatalíticas: después del tiempo de adsorción, el cual depende del tipo de contaminante y de su concentración inicial, se encienden las lámparas UV dando comienzo a la reacción fotocatalítica, y empezando a controlar el tiempo para el seguimiento de la cinética.

Independientemente del tipo de experimento a realizar, es necesario establecer un intervalo para la toma de muestras, el cual queda determinado por la concentración inicial de contaminante. Las muestras acuosas se extrajeron con una jeringa y se filtraron usando los filtros de 0.45 µm de poro, apropiados para el mencionado sistema de extracción (Millipore), y eficaces para evitar que los restos de fotocatalizador interfieran en los análisis posteriores de las muestras. Mientras que las muestras gaseosas se tomaron directamente, por válvula de gases de doble lazo acoplada a la entrada del cromatografo de gases-masas.

La iluminación, cuando el ensayo experimental lo requería, se realizó mediante un sistema de lámparas marca Philips modelo Solarium Philips HB175. El sistema está equipado con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno, con un espectro de emisión entre 300 a 400 nm, con un máximo alrededor de 365 nm (densidad de potencia: 9 mW·cm⁻²). El espectro de emisión de la lámpara se muestra en la Figura 8.



Figura 8: Espectro de emisión de la lámpara Solarium Philips HB175.

El pH escogido fue el natural de las disoluciones y no fue controlado a lo largo de toda la reacción, en ninguno de los sistemas fotocatalíticos utilizados. Con esta práctica se evita que iones como Na⁺, Cl⁻ ó SO₄²⁻ puedan interferir en las reacciones. Sin embargo, se ha tenido en cuenta el posible efecto del pH sobre los contaminantes estudiados (PHL, IP y DCF). Mientras que al IP por su carácter no iónico no le afecta los cambios de pH [100], el DCF precipita a pH inferiores a 3, es muy soluble a pH 7 (50 g·L⁻¹ a 25°C) e insoluble a pH inferior a 4, debido a su valor pK_a es igual a 4.5[101].

En cambio, para el PHL, algunos estudios han demostrado que a bajos pH y particularmente a pH 5 se obtienen las tasas de eliminación más altas. Además a altos pH la reacción fotocatalítica es más lenta debido a la disminución de la adsorción del fenolato sobre la superficie del TiO_2 , el cual, en tales condiciones, se encuentra cargado negativamente [102].

A excepción de lo comentado anteriormente, en los experimentos con agua real, (ver apartado 4.8), y con la intención de estudiar el efecto de la ausencia de iones en la fotoxidación de los contaminantes de trabajo, se añadieron volúmenes controlados de disoluciones de NaOH y HCl, para modificar el pH del agua destilada, al valor del pH de ensayo.

Una vez vistos los aspectos comunes en ambos reactores, a continuación, se describen con más detalle.

2.3.1.1 <u>Reactor con catalizador en suspensión.</u>

En los estudios fotocatalíticos con el catalizador en suspensión se utilizó un fotorreactor de vidrio PYREX de 250 mL. Este tipo de reactores permiten disponer de una gran superficie fotocatalítica en relación al volumen, buena mezcla de las partículas de catalizador con la suspensión y nula caída de presión a través del reactor. Además de las citadas ventajas, existe una gran variedad de reactores con catalizador en suspensión: reactor anular, reactor de flujo abierto, reactor de flujo con membrana de filtración, reactor Taylor Vortex, etc. [41]. Tales ventajas han hecho que este tipo de reactores se hayan utilizado ampliamente en la eliminación de contaminantes en aguas [103-106] y desinfección [107, 108]. Sin embargo, a pesar de la gran variedad de reactores con catalizador en suspensión que existen, se ha escogido un reactor abierto con agitación permanente en régimen discontinuo con iluminación externa, ya que es el que presenta una mayor similitud con el de una planta solar fotocatalítica.

A continuación, se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo en este tipo de reactor en este Trabajo de Tesis Doctoral.

Se colocó frente al reactor, una lámpara Solarium Philips HB175 y en la parte trasera del reactor se colocó un reflector diédrico. Dicho reflector garantiza un mayor aprovechamiento de los fotones reflejados.

La concentración de los contaminantes (PHL, IP y DCF) en la disolución fue de 50 mg·L⁻¹ en agua desionizada a pH 5. La carga de catalizador fue variable entre 0.1-1 g·L⁻¹. La suspensión TiO₂-contaminante fue mantenida a 200 rpm empleando un agitador magnético. Durante el tiempo de adsorción el reactor fue tapado con papel de aluminio para evitar la incidencia de la luz. Cuando se alcanzó el equilibrio de adsorción, el cual es diferente para cada compuesto y se indica en sus apartados correspondientes, se encendió la lámpara UV comenzando así la reacción. El suministro de aire necesario para garantizar la generación de radicales hidroxilos procedía de un compresor de aire marca Tetra, modelo APS50 con 2 W. El diseño y montaje experimental es similar al ilustrado en la Figura 9.



Figura 9: Imagen del montaje experimental con el reactor discontinuo con catalizador en suspensión (izquierda) y esquema de las partes que integran el montaje experimental (derecha).

2.3.1.2 <u>Reactor con catalizador inmovilizado usando la técnica dip-coating.</u>

En los estudios fotocatalíticos con catalizador inmovilizado, en reacciones en fase liquida, se empleó un fotorreactor continuo de mezcla perfecta con recirculación completa, el cual consiste en dos tubos cilíndricos concéntricos de borosilicato. Este tipo de reactor ha sido ampliamente utilizado en la literatura, en varios procesos fotocatalíticos, denominado comúnmente como reactor anular. En fase gas, el reactor es similar, pero en este caso el modelo de flujo se podría asemejar al de flujo en pistón, no existiendo la recirculación. La disposición del catalizador la podemos encontrar tanto en suspensión [109-112] como inmovilizado en un soporte inerte o en las paredes del fotorreactor, tanto internas como externas. En el caso de reactores anulares con el

catalizador inmovilizado, se utilizan, tanto para la eliminación de contaminantes y bacterias en aguas [111-118], como para la eliminación de contaminantes gaseosos [119, 120]. Este tipo de reactores son muy versátiles, no solo en cuanto a la configuración de las lámparas, sino en el uso de diferentes soportes, que varían tanto en el tipo como en la morfología [41]. Como principales ventajas, estos reactores permiten trabajar en continuo, evitan la necesidad de filtrar después del tratamiento, facilitan la regeneración del catalizador *in situ* [121] y, además, al simular el proceso de una planta solar fotocatalítica, se facilita el escalado de los resultados de laboratorio a una aplicación más realista. A continuación, se detalla el procedimiento experimental utilizado para este tipo de reactores, tanto en tratamientos en fase líquida como en fase gaseosa.

2.3.1.2.1 *Experimentos en fase liquida.*

Las longitudes del tubo exterior e interior son 30 y 27 cm, siendo sus diámetros respectivos 2.6 y 1.8 cm. La pared exterior del tubo interior del reactor se revistió con las diferentes películas de catalizador. Como fuente de iluminación se utilizaron dos lámparas 60W modelo CLEO de Phillips montadas en un conjunto de cuatro de éstas modelo Solarium HB175. Dos conjuntos de estas lámparas, se colocan uno frente a otro, con el reactor situado en el centro del espacio entre ambos.

La disolución con el contaminante es impulsada desde un depósito de vidrio externo hacia el fotorreactor mediante una bomba marca RESUN modelo SP-500 con un caudal de 200 L·h⁻¹ y una potencia de 5 W. El volumen de agua tratado fue de 0.3 L. La Figura 10, ilustra el montaje experimental con el reactor de mezcla perfecta con recirculación total. Destacar que este reactor presenta un modelo de flujo, en el arranque del ensayo, característico de los reactores tubulares, esto es, un modelo de flujo en pistón. Desde que comienza la recirculación completa hasta que se pone en marcha la iluminación para empezar con la adquisición de muestras, el sistema alcanza la situación de régimen permanente con un modelo de flujo que se asemeja al de la mezcla completa sin línea de purga.

Las concentraciones iniciales de los contaminantes (PHL, IP y DCF) fueron 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua desionizada, salvo en los estudios con agua procedente de

una EDAR en la que se usó agua real. El valor de pH inicial fue el natural que estaba comprendido entre 5 y 5.3, a excepción de los ensayos realizados con las muestras de agua procedentes de la EDAR cuyo pH estaba próximo al valor de 8.



Figura 10: Diseño experimental con el reactor continúo con recirculación completa (Simulación de un Reactor Perfectamente Mezclado, sin línea de purga o de salida).

Finalmente, se tomaron medidas de la turbidez antes y después de cada ensayo fotocatalítico para realizar un control de las pérdidas de masa del fotocatalizador depositado.

2.3.1.2.2 *Experimentos en fase gaseosa.*

Los experimentos fotocatalíticos con tolueno gaseoso se realizaron en un reactor similar al descrito en la sección anterior, pero con dimensiones más reducidas, y con un modelo de flujo continuo tipo PFR (Reactor en Flujo Pistón o Tapón). El diámetro externo del tubo exterior fue de 3.2 cm y 2 cm de diámetro externo del tubo interno y longitud de 14 cm. El volumen total del reactor fue 0.485 L. Se utilizaron dos lámparas Solarium Philips HB175 idénticas a las descritas en el apartado 2.3.1. Las lámparas se colocaron en ambos lados y en paralelo al reactor. El procedimiento experimental seguido es similar al descrito por Calatayud et al. [122]. En la Figura 11, se muestra el esquema del montaje experimental empleado para la oxidación fotocatalítica del tolueno. Los experimentos fotocatalíticos se realizaron con una concentración de tolueno inicial de 25 ppm. El flujo de gas a la entrada del reactor se fijó a 15 mL·min⁻¹.

través de un controlado de flujo y el otro pasa a través del humidificador el cual consiste en un frasco lavador de gases, con intención de controlar el porcentaje de humedad relativa (HR). El flujo de tolueno puro se mezcla junto con la corriente de aire en la cámara de mezcla. A continuación, dicha mezcla (aire-tolueno) entra al reactor a una concentración de 15 ppm_V de tolueno. En los experimentos con HR 1.6% el aire comprimido pasó directo a la cámara de mezcla sin pasar por el humidificador.



Figura 11: Esquema de los experimentos fotocatalíticos con el tolueno gaseoso, en condiciones de sequedad y humedad.

Antes de encender la luz UV, las películas de TiO_2 fueron expuestas a la corriente de gas (tolueno-aire) hasta que se alcanzase el equilibrio de adsorción. La detección continua de tolueno y sus intermedios, así como su cuantificación se llevó a cabo por medidas cada 15 min en un GC-MS/MS (VARIAN modelo Saturn 2000).

2.3.2 Estudios fotocatalíticos de tolueno usando FT-IR.

Se realizó un estudio de los intermedios originados de la oxidación fotocatalítica del tolueno, que quedaban adsorbidos sobre la superficie de los fotocatalizadores. Los recubrimientos de los fotocatalizadores se realizaron con la técnica *dip-coating*, utilizando como soporte una ventana de CaF₂. La secuencia de recubrimiento utilizada fue idéntica a la descrita en el apartado 2.2.3. La incorporación de tolueno a las muestras puede hacerse por dos vías: tolueno gaseoso en contacto con las películas de TiO₂ o por impregnación de las películas con tolueno líquido. Debido a que la adsorción

de tolueno puro en estado gaseoso sobre los catalizadores fue insuficiente, para su posterior detección por medidas de FT-IR, se añadieron unas gotas de tolueno líquido puro (3-4 gotas) a las películas de TiO₂ hasta observar la máxima saturación de tolueno por medidas de FT-IR.

En los experimentos que requerían humedad, se añadieron unas gotas de agua pura a las películas de TiO_2 , previamente a la adición de tolueno. Seguidamente se dejaron secar a temperatura ambiente, y antes de proceder a añadir las gotas de tolueno, se realizaron medidas de control de FT-IR, donde se observaba si la superficie del catalizador estaba hidratada. Debe considerarse que la humedad relativa máxima alcanzada en los experimentos estaba entre el 65 y el 100 %.

Finalmente, se añadían las gotas de tolueno, y se esperaba a la estabilidad del contaminante, la cual se conseguía, mediante varios registros de FT-IR de la señal de tolueno, antes de proceder al inicio del experimento. Cuando la señal de tolueno permanecía constante durante el tiempo se procedía a la irradiación de las muestras y se realizaban medidas de FT-IR a varios tiempos. Este último procedimiento se siguió también para los experimentos sin humedad.

2.3.3 Estudios fotocatalíticos con recubrimientos APCVD y AACVD.

La actividad fotocatalítica de las muestras fue medida por seguimiento de la mineralización del ácido esteárico. Esta reacción se ha impuesto para este fin, en los últimos años, por varias razones: (a) el ácido esteárico (AE) es un compuesto modelo adecuado del tipo de contaminantes orgánicos que se depositan sobre las superficies exteriores e interiores; (b) el ácido esteárico es muy estable bajo iluminación UV en ausencia de fotocatalizador (no sufre fotólisis); (c) las capas de ácido esteárico con espesores de más de 2.5 nm se fijan fácilmente sobre el fotocatalizador a partir de una disolución de metanol o cloroformo; (d) la cinética de eliminación del ácido esteárico (AE) es generalmente simple y de orden cero, de manera que la concentración inicial de AE no es un factor crítico en la evaluación de la actividad fotocatalítica; (e) el proceso de mineralización puede supervisarse mediante el empleo de la técnica de espectrofotometría infrarroja [123]. La reacción de oxidación global se corresponde con la Ec.18:

$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + 26O_2 \xrightarrow{TiO_2(hv \ge E_{bg})} 18CO_2 + 18H_2O \qquad Ec. 18$$

Previamente a las pruebas fotocatalíticas, todas las muestras fueron tratadas con luz ultravioleta UVA (365 nm) durante 24 h. en condiciones de aire húmedo, con el fin de eliminar cualquier residuo orgánico que hubiera podido depositarse en la superficie, y fueron guardadas al menos 24 h. en la oscuridad antes de la deposición del ácido esteárico.

La deposición de una capa fina y homogénea de ácido esteárico sobre la muestra se consigue empleando el método de *dip-coating*. En este caso, se empleó una disolución de ácido esteárico 0.05 M en cloroformo. El instrumento utilizado fue un modelo KSV NIMA (Figura 12). Las condiciones de deposición incluyeron un tiempo de inmersión de 1 s y una velocidad de retirada de 1 cm·s⁻¹ [124, 125].



Figura 12: Dispositivo (*dip-coater*) empleado para el recubrimiento de las muestras con ácido esteárico.

Para el control de la degradación del AE, las muestras se colocaron en unos soportes de acero (Figura 13 a) que exponen el mismo área de las capas (78.5 mm²) a la irradiación. En la irradiación (Figura 13b) se utilizó una lámpara blacklight-blue (BLB) (*Vilber-Lourmat*, 365 nm, 2 x 8 W). La densidad de potencia de la lámpara BLB fue medida usando un radiómetro UVX (*UVP*), y se obtuvo un valor de 1 mW·cm⁻². El espectro de emisión de la lámpara se registró usando un espectrómetro *Ocean Optics*.



Figura 13: (a) Soportes de muestras para el estudio por FTIR. (b) Equipo para la irradiación de las muestras (luz ultravioleta UVA, 1 mW·cm⁻²).

La degradación de ácido esteárico fue controlada observando los interferogramas obtenidos a partir de la espectrofotometría infrarroja por Transformadas de Fourier, FT-IR, usando un espectrofotómetro Perkin Elmer RX-I, en el rango entre 2700-3000 cm⁻¹. Una serie de espectros de FT-IR se obtienen en función del tiempo de irradiación (típicamente 24 h.) (Figura 14 (a)). Para cada espectro se integró el área de las bandas típicas del ácido esteárico a 2958, 2923 y 2853 cm⁻¹, correspondientes a vibraciones C-H de los grupos CH₃ y CH₂. El número de moléculas de ácido esteárico degradadas se estableció mediante el uso de un factor de equivalencia publicado por Mills et al. [123], donde pudo estimarse que, por cada número de onda en cm⁻¹, el valor del área integrada equivale a $9.73 \cdot 10^{15}$ moléculas degradadas. La velocidad de degradación del ácido, convencionalmente expresada en unidades de moléculas por segundo (molec·s⁻¹), puede determinarse a partir de la regresión lineal de las áreas estimadas durante el período inicial de irradiación (30-40 % del área inicial degradado) (Figura 14 (b)).



Figura 14: a) Espectros de FT-IR característicos del ácido esteárico obtenidos durante la irradiación UVA de una muestra de TiO₂ en capa fina depositada por CVD. b) Curva de áreas integradas en función del tiempo de irradiación sobre distintas muestras de TiO₂ (símbolos llenos) y en ausencia de TiO₂ (símbolos vacíos).

La velocidad de degradación del ácido corresponde a la pendiente de la regresión lineal de las áreas obtenidas durante el 30-40 % de degradación inicial. Las áreas correspondientes al ácido sobre vidrio flotante, en ausencia de fotocatalizador, se incluyen como referencia (símbolos vacíos).

Se estudiaron distintas técnicas para la deposición de estos metales, incluyendo la fotodeposición, la pulverización catódica (*sputtering*) o la deposición química de vapor asistida por aerosol.

2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES.

2.4.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

La proporción de las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los materiales se estudiaron por DRX. Para ello se usó un difractómetro Siemens D-501 con un filtro de Ni y un monocromador de grafito. Se empleó la radiación K α del Cu. Todos los difractogramas se obtuvieron haciendo un barrido continuo de ángulo 20 entre 20° y 8°, con un paso de 0.05° y un tiempo de adquisición de 80 s. El dominio cristalino de las muestras se midió tomando la anchura del pico, justo a la mitad de la altura del mismo. Los picos se ajustaron a una función pseudo Voigt y se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot Cos\theta} \qquad Ec.19$$

Dónde:

k = Factor de forma del dominio cristalino (0.9).

 λ = Longitud de onda de la radiación incidente (CuK α , λ =1.540530 Å).

B= Anchura del pico a mitad de altura.

 θ = Posición del pico.

La proporción de las fases cristalinas se estimó a partir de las intensidades de los picos de difracción usando las ecuaciones desarrolladas por H. Zhang et al. [126] quienes introdujeron unos coeficientes optimizados de corrección para la anatasa y brookita, respecto al rutilo, denominados K_A y K_B :

$$W_{A} = \frac{K_{A} \cdot I_{A}}{K_{A} \cdot I_{A} + I_{R} + K_{B} \cdot I_{B}} \qquad \text{Ec.20}$$

$$W_{R} = \frac{I_{R}}{K_{A} \cdot I_{A} + I_{R} + K_{B} \cdot I_{B}} \qquad \text{Ec.21}$$

Dónde:

 W_A y W_R = Fracciones en peso de la anatasa y el rutilo, respectivamente.

 I_A , I_R y I_B = Intensidades integradas de los picos de anatasa (101), rutilo (110) y brookita (121) respectivamente.

 $K_A = 0.886$ y $K_B = 2.721$, fueron los valores propuestos por Zhang et al.[126], para los coeficientes de corrección optimizados para la anatasa y brookita, respectivamente.

2.4.2 Adsorción-desorción de N₂.

Para las medidas de área específica (S_{BET}) (Brunauer-Emmett-Teller) se usó un equipo marca Micromeritics modelo ASAP 2010. Las medidas se realizaron mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K. Las muestras exactamente pesadas se desgasificaron previamente a 150°C durante 1 h. en vacío y en corriente de N₂ seco.

2.4.3 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (XRF).

La composición química y el contenido total de metal fotodepositado en las muestras se determinaron por XRF usando un espectrofotómetro secuencial Axios fabricado por Panalytical, con un ánodo de Rodio como fuente de radiación. Para estas medidas las muestras se soportaron sobre pastillas hechas con ácido bórico, sobre las que se prensó cada muestra mezclada con cera en una proporción 10 % en peso.

2.4.4 Espectrofotometría de Reflectancia Difusa en la región Ultravioleta-visible (UV-vis DRS).

Las propiedades de absorción de luz de las muestras se midieron por espectrofotometría UV-vis. Se utilizó un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 5, equipado con una esfera integrada y usando PTFE como referencia. Los valores de band gap de las muestras analizadas se calcularon a partir de la función de Kubelka-Munk F (R_{∞}), la cual relaciona la reflectancia difusa del material (R) con los coeficientes de absorción (k) y de dispersión (σ):

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \propto \frac{k}{\sigma} \quad \text{Ec.22}$$

El cálculo de los valores del ancho de banda de energía prohibida fue realizado siguiendo el método propuesto por Tandom y Gupta para transiciones indirectas [127], que consiste en representar la función $[F(R) \cdot E]^{1/2} vs E$ (hv, energía de la radiación). La extrapolación de la porción lineal de esta función a una absorbancia igual a cero da una estimación del valor de la energía del band gap de los semiconductores. Este procedimiento gráfico se conoce como gráficas de Tauc.

2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La morfología de las partículas de TiO_2 , el tamaño y la dispersión de las partículas metálicas se observó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio Philips CM200 que trabaja a 200 kV y que tiene una resolución estructural nominal de 0.21 nm.
La morfología superficial de las muestras evaluadas se analizó por SEM, empleando un microscopio Hitachi S-4800 equipado con un detector de energías dispersivas de rayos X (EDX) modelo XFlash 4010, Bruker-AXS para microanálisis cuantitativo de las muestras.

Las muestras pata el análisis por microscopia TEM, se dispersaron en etanol y se sometieron a agitación por ultrasonido durante 10 min. Posteriormente algunas gotas de esta dispersión se colocaron en una rejilla de carbón. El diámetro medio de las partículas metálicas se determinó mediante el contaje de las partículas de diferentes diámetros, en un amplio número de imágenes TEM de diferentes partes de cada muestra.

2.4.6 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS).

Se empleó espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X para determinar la composición superficial de las muestras fotodepositadas, cualitativa y cuantitativamente, así como para determinar el estado de oxidación de los metales. Los espectros de fotoemisión de rayos X se adquirieron con un espectrómetro Phoibos 150 (SPECS), equipado con un analizador hemisférico de energía, que trabaja en un paso constante de energía de 50 eV. La presión base de la cámara de análisis estaba en el intervalo de 10⁻¹⁰ Torr. Se utilizó una fuente de $MgK\alpha$ monocromática (1253.6 eV) como fuente de excitación. La energía de enlace (BE) de calibración de los espectros se realizó tomando como referencia los picos registrados a la banda Ti2p_{3/2} a 485.5 eV. Las relaciones de intensidad para las diferentes señales de fotoemisión se han calculado mediante la estimación del área de los picos principales fotoemisión de cada elemento (Ti2p, Pd3d, Pt4f, C1s, O1s,...), y después de haberlas normalizado con sus factores de sensibilidad relativa [128]. La determinación del estado químico de la Ag se llevó a cabo mediante la determinación del valor del parámetro Auger modificado, α' , [129]. Para ello, se midieron tanto las señales de fotoemisión de Ag3d_{5/2} y AgM4M45M45.

2.4.7 Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Los análisis FT-IR, de las muestras en polvo de los semiconductores se realizaron en una celda provista de dos ventanas de CaF₂, donde la muestra a estudiar se colocaba entre ellas. En cambio, para los estudios fotocatalíticos de los catalizadores en la oxidación fotocatalítica de tolueno gaseoso se procedió a recubrir mediante la técnica *dip-coating* una de las ventanas de CaF₂ con los diferentes catalizadores. Los espectros se obtuvieron usando un equipo Thermo Scientific-Nicolet iS10 en un intervalo de 4000 a 1000 cm⁻¹. A los espectros obtenidos, se les sustrae el espectro de referencia de la humedad y el CO₂ ambiental. Según el caso, también se procede a la sustracción de los espectros de referencias de los sustratos puros a fotoeliminar.

2.4.8 Medidas de la distribución de tamaños 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 MilliQ. El equipamiento utilizado para las mencionadas medidas fue un analizador de tamaño de partícula modelo marca Beckman modelo Coulter LS13320 equipado con un "Universal Liquid Module". En la interpretación de los patrones de distribución obtenidos se eligió el modelo óptico de Fraunhofer.

2.4.9 Medida del PZC.

Las medidas de la potencial zeta se realizaron en un equipo marca Zetasizer modelo Nano Z, el cual utiliza una tecnología basada en la dispersión electroforética de la luz (micro-electroforesis). Se aplica un campo eléctrico a una disolución de moléculas o, a una dispersión de partículas, que entonces se mueven con una velocidad relacionada con su potencial zeta. Esta velocidad se mide usando una técnica patentada de interferometría láser llamada M3-PALS (Phase Light Scattering análisis). De acuerdo con esta técnica es factible realizar el cálculo de la movilidad electroforética, y desde este valor, obtener la distribución de potencial zeta y el valor de la potencial zeta.

2.4.10 Pulverización catódica de platino.

La técnica de deposición mediante pulverización catódica (*sputtering*) en alto vacío es principalmente un proceso de bombardeo iónico. En esta técnica, los iones formados en un plasma luminiscente son acelerados hacia el blanco, mediante la aplicación de un campo eléctrico. El plasma luminiscente está formado por argón y el blanco es el material con el que se desea recubrir nuestro sustrato, en este caso el blanco era de platino. Cuando un ion impacta contra la superficie del blanco, transfiere parte de su energía y momento lineal a los átomos que lo forman. Se producen entonces múltiples colisiones arrancando átomos de la superficie del blanco y que finalmente acaban depositándose sobre el soporte. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo necesaria su disipación a través de un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del blanco. La Figura 15, muestra una fotografía del instrumento de pulverización catódica utilizado.



Figura 15: Instrumento de pulverización catódica empleado en la UCL para la deposición de platino sobre muestras de TiO_2 en capa fina.

2.4.11 Angulo de contacto.

El ángulo de contacto del agua sobre las capas fotocatalizadoras se midió con una video cámara Casio HS Ex-FH25 que captura a una velocidad de 1000 fracciones por segundo (Figura 16). Las gotas de agua fueron depositadas desde una altura de 20 mm usando una microjeringa con una punta dispensadora. Las gotas (8µL) impactaron contra la superficie a $0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



Figura 16: Equipo utilizado para medir el ángulo de contacto en este trabajo.

2.4.12 Espectrofotometría de Absorción Atómica.

El equipo utilizado fue de la marca VARIAN, modelo Zeeman AA300 con cámara de grafito. Los programas de temperatura aplicados son los recomendados por el fabricante y que están publicados en el manual de aplicaciones correspondiente. Con dicho instrumento, se determinó la concentración de los metales (Pt, Pd y Ag) que se emplearon, y que pudieran encontrarse en disolución, por posible lixiviación de los mismos, desde las suspensiones, o que pudieron ser extraídos, a partir de las películas de fotocatalizador modificadas con fotodepósito del correspondiente metal, hacia la fase líquida durante los ensayos de fotoactividad realizados.

2.4.13 Turbidimetría y Nefelometría.

La estabilidad de las películas de TiO_2 antes y después de los estudios fotocatalíticos se estudió mediante el control de la turbidez de las muestras con el empleo de un turbidímetro-nefelómetro modelo TB1 de la casa comercial VELP Scientifica, las cantidades desprendidas de catalizador se cuantificaron con la técnica de las curvas de calibrado (Disoluciones de Estándares Externos).

2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANZADAS.

2.5.1 Analizador del carbono orgánico total (TOC).

El porcentaje de mineralización es un parámetro importante en la evaluación de la eficiencia de un proceso fotocatalítico. Este porcentaje está relacionado con la cantidad de materia orgánica contenida en la muestra inicial y final, en este último caso, como es lógico, es una consecuencia de la mineralización del contenido orgánico en forma de CO₂ y H₂O. Utilizando un Analizador de Carbono Orgánico Total, puede determinarse la cantidad de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (CI) y carbono orgánico no purgable (CONP) en las muestras acuosas. El analizador de TOC utilizado en este trabajo de Tesis Doctoral fue de la marca Shimadzu modelo TOC-L y que se muestra en la Figura 17.



Figura 17: Analizador de TOC Shimadzu TOC-L.

El funcionamiento del equipo se basa en la toma de un volumen determinado de muestra, la cual es arrastrada por una corriente de aire hasta un horno catalítico que se encuentra a una temperatura de 680° C. En el interior del horno se encuentra un tubo de combustión de cuarzo, conteniendo un catalizador de Al₂O₃ platinizado, que facilita la combustión completa de todo el carbono contenido en la muestra. La corriente de gas de salida de dicho horno, pasa a través de un deshumidificador y un deshalogenador, de forma que sólo el CO₂ procedente de la combustión llega a un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) donde se obtiene una señal. A través de dicha señal y por comparación con las procedentes de las medidas a partir de estándares, se determina la cantidad de carbono total (CT) presente en la muestra.

Para determinar la cantidad de carbono inorgánico disuelto, la muestra es acidificada mediante la adición de una disolución concentrada de ácido fosfórico hasta alcanzar un pH < 3, con el fin de desplazar totalmente el equilibrio del ácido carbónico hacia esta especie, de forma que todo el carbono inorgánico presente en la muestra $(CO_2, HCO_3^- y/o CO_3^{2^-})$, se vea transformado en H₂CO₃, que en medio ácido se descompone en CO₂ + H₂O. El CO₂ presente ahora en la muestra corresponde exclusivamente al carbono inorgánico inicial de la misma (CI), que se puede determinar a partir de la cantidad de CO₂, medida de la misma forma que en el caso anterior. La diferencia CT – CI = TOC. El CO₂ procedente del carbono inorgánico, es purgado de la muestra mediante una corriente de aire.

Sin embargo, cuando la muestra contiene un alto contenido de carbono inorgánico, el procedimiento de acidificación por sí solo, no es suficiente y por tanto además de la acidificación se somete a la muestra a burbujeo para facilitar el desprendimiento del CO_2 de la fase acuosa. Esto, además, facilita eliminar las especies orgánicas volátiles presentes en la muestra. Una vez la muestra ha sido tratada de esta forma, se procede como al principio en la determinación de CT. No obstante, ahora el CO_2 presente en la muestra tras la oxidación enérgica de la misma, no procede del CI inicial, ni del carbono orgánico volátil ya que han sido eliminadas, sino que corresponde con el carbono contenido en especies orgánicas no volátiles o no purgables (CONP).

Las mediciones realizadas en el analizador TOC se llevaron a cabo mediante la inyección automática de alícuotas (8 mL) de las muestras de reacción a varios tiempos de la cinética. Cada muestra era pinchada un máximo de 4 veces, con un volumen de 50 μ L, para garantizar la reproducibilidad de los resultados con una desviación estándar inferior a 0.1, en el rango de concentraciones de contaminantes que se ensayaron. Mediante el empleo de curvas de calibrado se obtenía la concentración de cada muestra respecto al área calculada por el analizador de TOC.

2.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El seguimiento de la concentración de los contaminantes orgánicos estudiados en los tratamientos fotocatalíticos, se ha realizado mediante el empleo de la cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector Ultravioleta (HPLC-UV) (Figura 18). Esta técnica se caracteriza por su alta sensibilidad, fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas y su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles. En la técnica HPLC, la fase móvil se bombea a alta presión por una columna la cual contiene en su interior partículas que contienen en su superficie a la fase estacionaria. En nuestro caso, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, de modo que los analitos más polares eluyen primero, por ello el tiempo de retención de los analitos dependerá de la afinidad del mismo hacia la fase estacionaria. Este equipo está basado en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes, según sus tiempos de retención.

El sistema utilizado es un modelo HPLC 1260 Infinity de la casa Agilent Technologies con detector UV provisto de 8 diodos. La columna utilizada es una C18 Supelco Discovery (250mm×4.6mm, 5µm).



Figura 18: HPLC 1260 Infinity de la casa Agilent.

El flujo de la bomba es de 1 mL·min⁻¹ para todos los estudios de fotodegradación. Más detalles de los métodos usados para los análisis por HPLC, se muestran en la Tabla 1.

Compuesto	Longitud de	Limite de detección	Composición de la fase
	onda (λ, nm)	$(\mathbf{mg} \cdot \mathbf{L}^{-1})$	móvil (v/v)
PHL	240	0.25	30:70 acetonitrilo: agua
IP	236.4	0.05	35:65 acetonitrilo: agua
DCF	276	0.05	60:40 acetonitrilo: 25mM ácido fosfórico

Tabla 1: Detalles de los métodos por HPLC usados.

2.5.3 Cromatografía iónica.

La cromatografía de intercambio iónico de alta resolución (High Performance Ion Chromatography, HPIC) se basa en el principio de retención selectiva para separar los distintos iones en una disolución. La fase estacionaria consiste en resinas de intercambio iónico, es decir, matrices sólidas que contienen sitios activos con carga electrostática (positiva o negativa) [130]. La separación de aniones se produce a través de los centros activos de amonio cuaternario cargados positivamente, y que están unidos al polímero base, mientras que la separación de cationes se realiza a través de grupos cargados negativamente sobre el polímero, como pueden ser los sulfonatos, los carboxilatos o los fosfonatos. El polímero base en cualquiera de los dos casos suele ser un polímero lineal basado en el vinil benceno y se suele usar como agente ramificante, o entre cruzador de las cadenas lineales, el *p*-divinil benceno.

Para estas medidas se ha utilizado un cromatógrafo iónico marca Dionex (Figura 19) compuesto por 4 módulos: Bomba modelo GP50, detector de conductividad modelo ED50, la cámara termostatizada para la columna modelo LC25 con temperatura fija a 40°C y el automuestrador modelo AS40 configurado para viales de polipropileno de 5 mL en carruseles de 6 unidades cada uno. Este automuestrador es capaz de procesar hasta 10 carruseles por secuencia, 60 viales.



Figura 19: Equipo de cromatografía iónica Dionex.

Se utilizaron las siguientes columnas: AS11-HC (anión, 4 mm x 250 mm) y CS12A (catión, 4 mm x 250 mm), usando NaOH acuoso (30 mM) y CH₄SO₃ (20 mM) como eluyentes, respectivamente a una velocidad de flujo de 1 mL·min⁻¹. Para ambas determinaciones se usó la unidad de supresión iónica adecuada a la tipología de los iones a separar, y las precolumnas de protección adecuadas a las mismas.

2.5.4 Medida de la toxicidad (Vibrio fischeri).

La *Vibrio fischeri* es una bacteria marina cuya característica más importante es su bioluminiscencia, la cual está ligada a la respiración celular. Por tanto, si algo altera la respiración celular, se modificara el nivel de emisión de luminiscencia. De esta manera se puede determinar la toxicidad de las muestras como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC50).

En esta Tesis Doctoral se ha empleado un kit comercial BioTioxTMKit de la casa ABOATOX (ref: BO1243-500). El luminómetro utilizado es un OPTOCOMP I (Figura 20) 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 (%INH), dependiendo del tipo de método escogido. El procedimiento de este ensayo está basado en la norma internacional UNE_EN_ISO 11348-3. Dicho procedimiento se puede resumir como la comparación entre el blanco de referencia compuesto por bacterias vivas en una disolución salina al 2% de NaCl y muestras idénticas preparadas a partir de muestras extraídas del reactor fotocatalítico a diferentes tiempos de reacción. De esa comparación se calculan los valores de % INH. Antes de empezar tal procedimiento, es necesario crear un ambiente adecuado para las bacterias, manteniendo a las bacterias a una temperatura de 15°C en un ambiente salino (NaCl, 2%) a pH 7. La preparación de las muestras se realiza tomando 900 μ L de muestra en un tubo de ensayo y se les añade 100 μ L de NaCl al 20% para mantener la misma salinidad (2%), cuando las muestras estén a 15°C se añade 100 μ L de bacterias y después de 15 min se procede a medir todas las muestras.

2.5.5 Cromatografía de gases - Espectrometría de masas (CG-MS/MS).

La cromatografía de gases y su acoplamiento con la espectrometría de masas, es una técnica potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas. La cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. Los componentes de un CG-MS/MS consisten en una fuente de gas portador, un inyector, un horno, una columna cromatográfica, un detector y un registrador de datos.

En este Trabajo de Tesis Doctoral, las muestras fueron inyectadas mediante válvula en modo *split* (1:15) en la fase móvil, la cual es un gas inerte (He). En esta fase, los distintos componentes de la muestra se intercambian con la fase estacionaria, que se encuentra depositada en el interior de las paredes de una columna capilar (SB5). La columna se encuentra dentro de un horno donde se aplica un programa de temperaturas con el fin de obtener una separación óptima de los compuestos a estudiar. La separación se realiza por los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla inyectada. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia, su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria (cromatografía de reparto gas-líquido). La mezcla tras su paso por la columna llega al detector de masas, donde cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. La integración de dicho pico permite determinar la concentración de cada analito [131]. El detector de masas es un MS/MS y opera en la modalidad de *Ion Trap*.

El equipo CG-MS/MS utilizado fue de la marca Varian modelo Saturn 2000 (Figura 21).



Figura 21: CG-MS/MS VARIAN Saturno 2000.

Las condiciones en el GC-MS/MS durante las medidas fueron las siguientes:

- Programa horno: 45°C (1 min), 40°C⋅min⁻¹ hasta 115°C (2 min), 40°C⋅min⁻¹ hasta 250°C (0 min) (tiempo total: 8.13 min).
- Temperatura del injector: 250°C.
- Gas de arrastre: helio, 10 psi.

• Volumen de inyección: 10µL.

2.5.6 Cromatografía líquida de alta resolución - Espectrometría de masas (HPLC-MS).

La medición de los intermedios del IP se realizó mediante Cromatografía Líquida con Espectrómetro de Masas (LC-MS), debido a su alto peso molecular y baja concentración. El equipo empleado fue de la marca VARIAN compuesto por: Una bomba de gradiente binaria 212-LC acoplada a un automuestrador de HPLC modelo Prostar 410, y un sistema Triple cuadrupolo 320–MS LC/MS/MS, con un sistema de ionización por electrospray (ESI).

La ionización dentro el ESI fue llevada a cabo utilizando nitrógeno como nebulizador (60°C, 65 psi) y gases secos (300°C, 30 psi). El voltaje capilar se fijó a 5 kV en el modo positivo (ESI+). El voltaje de blindaje (de protección) se mantuvo a 600V (ESI+) y la tensión de cono fue de 48 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. Las separaciones de los compuestos por LC/MS se llevaron a cabo utilizando dos disolventes denotados como A y B. El disolvente A consistió en una disolución acuosa de 0.2% de ácido fórmico y formiato de amonio 5 mM; y el disolvente B que se empleó fue metanol. La separación de los componentes se realizó de acuerdo con un programa de desarrollo en elución con tres gradientes diferentes: (1) Elución isocrática usando 70% de disolvente A durante 14 min., (2) gradiente lineal de 70% a 20% de disolvente A durante 3 min. y (3) gradiente lineal de 20% a 70% de disolvente A durante 5 min. El volumen de inyección fue de 10 µL y el flujo fue de 200 µL·min⁻¹. La columna utilizada fue UPS de la marca VARIAN modelo Pursuit 2.4, donde la fase estacionaria activa del relleno fue del tipo octadecil, C18 (5 cm x 2.0 mm con tamaño de partículas de 2.4 µm), operando con el habitual desarrollo y en fase reversa.

CAPÍTULO 3: MODIFICACIÓN DEL TIO₂ POR ADICIÓN DE METALES NOBLES: Pt, Pd Y Ag.

CAPÍTULO 3. MODIFICACIÓN DEL TIO₂ POR ADICIÓN DE METALES NOBLES Pt, Pd y Ag.

3.1 INTRODUCCIÓN.

Los efectos positivos que tiene la adición de depósitos de metales nobles sobre la superficie del TiO_2 y que pueden mejorar la eficiencia fotocatalítica, son varios: I) La disminución de la tasa de recombinación entre los pares electrón-hueco, debido a la captación de los fotoelectrones en las partículas de metal, lo que permite una mejor separación de las cargas fotogeneradas [79]; II) La posibilidad de ampliar el espectro de absorción hacia la región de la luz visible por la formación de plasmones superficiales [62-66], aunque no está del todo claro que estos fotones sean directamente útiles para la activación de las partículas de TiO₂; III) La generación de radicales hidroxilo a través de la reacción con el peróxido de hidrógeno producido por la fotorreducción de oxígeno [132], favorecida por una mejor adsorción del gas sobre las partículas del metal noble fotodepositado. Normalmente, el contenido de metal óptimo se encuentra comprendido entre 0.5-2% en peso [82-84]. Un exceso de metal puede reducir la actividad, debido a que puede bloquear los centros activos de reacción del TiO_2 , reduciendo así la absorción de luz y, por tanto, disminuyendo la generación de pares e⁻-h⁺. Además, un alto contenido de metal implica mayor proximidad de las partículas metálicas que pueden hacer que estas actúen como centros de recombinación para las cargas fotogeneradas. Y, por último, una mayor concentración de metales también se traduce en un mayor albedo del material (aumento de su capacidad reflectante) y, por tanto, se provoca una importante disminución en el "flujo de fotones útiles" para el semiconductor, o lo que es lo mismo, en una significativa disminución del rendimiento cuántico.

En el presente Trabajo de Tesis Doctoral, se ha realizado un estudio del efecto que provoca la adición de metales nobles, tales como, la plata, el platino y el paladio, mediante la técnica de la fotodeposición sobre un catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂), en la eficiencia fotocatalítica de dicho material modificado. La elección de este catalizador como objeto de este estudio se debe a la alta eficiencia presentada en la eliminación de diferentes contaminantes: fenol, hidroquinona, catecol[31], ácido 2,4-diclorofenoxiacetico [85], bentazona [86] y difenhidramina[87]. En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos del estudio del efecto del contenido de metal y sus propiedades físicoquímicas sobre la oxidación fotocatalítica de PHL. Seguidamente, la carga óptima del metal obtenida con los ensayos del PHL, se empleó en la oxidación fotocatalítica de otros dos contaminantes en fase líquida: IP y DCF. La determinación de algunos intermedios de reacción ha permitido establecer una propuesta de mecanismo de reacción. Asimismo, dicha determinación de intermedios en los ensayos realizados sobre las muestras de fotocatalizador modificado por la presencia de metales, permitió establecer si esta modificación ejercía alguna influencia en los intermedios detectados y, en consecuencia, pudiese alterar el mecanismo de degradación fotocatalítica propuesto.

3.2 COMPOSICIÓN ESTRUCTURAL Y QUÍMICA DE CATALIZADORES FOTODEPOSITADOS.

La composición de la fase cristalina de los fotocatalizadores fotodepositados se midió por Difracción de Rayos X (DRX). El contenido de anatasa fue 71 % y de rutilo del 29%, para todas las muestras. No se encontraron picos relacionados con la presencia de metales en los difractogramas de DRX. Es importante recalcar que la proporción de fases no puede ser alterada por un dopado superficial como la fotodeposición, sino que es necesario realizar un dopado del material. Fenglong W. et al. [133] observaron que el dopaje de TiO₂ con iones de Sn⁴⁺ facilitaba la transformación de fase anatasa-rutilo a baja temperatura (500°C), al tiempo que se mantenían los mismos tamaños promedios del dominio del cristal que los correspondientes al TiO₂ sin dopar. A medida que se aumentaba la cantidad de Sn, el contenido en rutilo se incrementaba. El autor indica que la entrada de iones Sn⁴⁺ en la red de TiO₂ provoca la sustitución de algunos de los iones Ti⁴⁺. La sustitución lleva aparejada una distorsión en la estructura reticular, lo que origina la transformación de fase anatasa-rutilo a una temperatura más baja.

Mediante la ecuación de Scherrer ($D = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$) se ha determinado el dominio del tamaño cristalino de ambas fases, usando, para ello, una función de ajuste tipo pseudo-Voigt. Dichos valores obtenidos, de esta forma, se presentan en la Tabla 2. La cantidad de platino depositada sobre el TiO₂ se calculó por Fluorescencia de Rayos-X (XRF) (Tabla 2). Como se puede observar, la cantidad real de Pt fotodepositado alcanzó el contenido nominal de metal con el que fueron preparados los fotocatalizadores, incluso en los casos del 1% y 2% en peso, fueron algo superiores. Esto indica que bajo las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el proceso de fotodeposición se logró la reducción completa del precursor metálico. En el resto de metales, la cantidad de metal fotodepositado fue inferior a la esperada. Esto puede ser debido a los potenciales de reducción (Ec.23-25) de los metales nobles estudiados (Pt, Pd y Ag, que son (*vs.* NHE):

Donde, el platino tiene una mayor tendencia a la reducción que el paladio y la plata, lo que puede explicar que solo los catalizadores fotodepositados con Pt alcancen el contenido nominal del metal.

Tabla 2: Tamaño de dominio cristalino y contenido de metal fotodepositado encontrado

 en las muestras de los fotocatalizadores modificados.

	Tamaño de dominio		
Muestra	cristalino (nm)		%M*
	R*	A *	
TiO ₂	86.3	42.00	
TiO ₂ -1%Pt	81.24	55.48	1.20
TiO ₂ -1.5%Pt	76.43	55.61	1.53
TiO ₂ -2%Pt	78.53	53.22	2.26
TiO ₂ -1%Pd	77.32	56.00	0.45
TiO ₂ -1.5%Pd	78.77	55.33	0.50
TiO ₂ -2%Pd	75.63	54.35	0.87
TiO ₂ -1%Ag	78.31	56.07	0.46
TiO ₂ -1.5%Ag	77.14	55.52	0.83
TiO ₂ -2%Ag	78.53	53.74	0.88

*Se indica A como la fase anatasa y R como fase rutilo y %M como porcentaje de metal

Las muestras de los fotocatalizadores se prepararon para ser observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un modelo Jeol JSM-5400, combinado con una sonda de energía dispersiva de rayos X (EDX). El análisis de estas señales realizado sobre las muestras de TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Ag, permitió determinar

el contenido de metal de ambas muestras y compararlo con las obtenidos a partir de los ensayos realizados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, (XFR). Los resultados obtenidos a partir de los análisis EDX coincidieron con los correspondientes de XFR, siendo el porcentaje atómico: 0.46 ± 0.05 de Ag para la muestra TiO₂-1%Ag y 0.44 ± 0.6 de Pd para la muestra TiO₂-1%Pd. En la Figura 22, se muestran las imágenes obtenidas en el análisis de EDX en mapas. En ellas, se puede observar que la distribución de partículas de plata y de paladio fue bastante homogénea.



Figura 22: Imagen SEM, b) análisis por mapeo EDX de la muestra TiO_2 -1%Ag; c) Imagen SEM y d) análisis por mapeo EDX de la muestra TiO_2 -1%Pd.

En las muestras analizadas por DRX, no se detectaron picos relacionados con la presencia de partículas de Pt, Pd ni de Ag. Sin embargo, en la muestra TiO_2 -1%Ag se detectaron picos asociados a óxidos de plata (AgO y Ag₂O), marcados como Ag* en la Figura 23, alrededor de 32.2°, 32.5° y 34.10° [134].



Figura 23: Espectro DRX de la muestra TiO₂-1% Ag.

3.3 MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LA PARTÍCULA METÁLICA.

3.3.1 Catalizadores fotodepositados con Pt.

La morfología y la distribución de los depósitos de Pt en el fotocatalizador se estudiaron por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). En la Figura 24, se presentan las microfotografías del fotocatalizador de TiO₂-Pt para las diferentes cargas del metal. Se observa, bastante cantidad de partículas de platino sobre el catalizador para la carga de 1% en peso (Figura 24(a)) pero no se encuentran distribuidas homogéneamente, estando localizadas en algunas regiones. Al aumentar la carga de platino (1.5% en peso) se incrementa el número de partículas de Pt, incluso su tamaño (Figura 24(b)), y se concentran en varias zonas, observándose agregados de Pt. Sin embargo, al contrario de lo encontrado en los resultados de fluorescencia, que indican que la muestra de TiO₂ al 2% en peso de Pt presentó un 2.26% nominal de Pt, se observaron pocas partículas (Figura 24(c)).



Figura 24: Morfología de los fotocatalizadores Pt-TiO₂. Imágenes obtenidas por SEM.

Las distribuciones de tamaños de partículas de Pt en las muestras se determinaron mediante el contaje de partículas de Pt en varias imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), evaluando diferentes zonas en cada muestra analizada. La distribución del tamaño de partículas para los catalizadores: TiO_2 -1% Pt, TiO_2 -1.5% Pt y TiO_2 -2% Pt, se muestra en el histograma de la Figura 25.



Figura 25: Histograma de la distribución de tamaños de partículas de Pt en los catalizadores fotodepositados con Pt.

En la Figura 26, se muestran algunas imágenes TEM del catalizador fotodepositado con Pt a tres cargas de metal. En la Figura 26 (a), se observa que la distribución de platino en la muestra de catalizador con 1% en peso de Pt, es muy heterogénea y se encuentra ampliamente distribuido. Según el histograma (Figura 25), el rango de tamaños de las partículas de platino oscila desde partículas pequeñas, entre 1-3 nm, hasta partículas mayores con tamaños promedios superiores a 6 nm. Al aumentar la carga de Pt al valor de 1.5% en peso, y de forma semejante a lo observado en la Figura 24 (b), se produce un aumento en el número de partículas de Pt (Figura 25), al tiempo que también lo hace el tamaño promedio de sus agregados (Figura 26 (b)).



Figura 26: Imágenes obtenidas por TEM de la serie de catalizadores fotodepositados con platino: a) TiO_2 -1%Pt, b) TiO_2 -1.5% y c) TiO_2 -2%Pt.

En cambio, aunque en la Figura 24 (c), no se observó la presencia de partículas de Pt, en la Figura 26, se observa un aumento en el número de partículas pequeñas en el rango de 3-5 nm. En las imágenes obtenidas por TEM, Figura 26 (c), se puede apreciar que los agregados de platino crecen, e incluso llegan a formar ramificaciones. Esto puede ser debido a que las partículas metálicas nuclean sobre la superficie del TiO₂. Por

lo que la adición de más cantidad del precursor de platino provocará que éste se reduzca, preferentemente, sobre otras partículas de platino que previamente se habían depositado sobre la superficie del TiO_2 , aumentando el tamaño de los depósitos y de los agregados [135].

3.3.2 Catalizadores fotodepositados con Pd.

En la Figura 27, se muestran imágenes obtenidas por SEM para la serie de catalizadores fotodepositados con paladio. En la Figura 27 (a), se observan que las partículas de Pd se concentran en algunas zonas por lo que su distribución es bastante heterogénea. El tamaño de estas partículas está en el rango 1-3 nm (Figura 28). A medida que se aumenta la carga de metal, la dispersión también aumenta y el rango de tamaños es mayor (Figura 28). Disminuyendo así la presencia de partículas pequeñas y predominando las mayores, con tamaños promedio superiores a 6 nm.



Figura 27: Morfología de los fotocatalizadores Pd-TiO₂. Imágenes obtenidas por SEM



Figura 28: Histograma de la distribución de tamaños de partículas de Pd de los catalizadores fotodepositados con Pd.

En la Figura 29, se muestran las imágenes obtenidas por TEM de la serie de catalizadores fotodepositados con paladio. En la Figura 29 (a), se observan numerosas partículas pequeñas de Pd que, al contrario de lo que se aprecia en las imágenes SEM (Figura 27 (a)), se encuentran distribuidas homogéneamente. Al aumentar la carga del metal desde el 1.5% al 2 % en peso, se puede observar en las Figura 29 (b y c), que al igual que ocurrió para el caso de las muestras fotodepositadas con platino, el tamaño promedio de los agregados de los depósitos del metal aumentó, siendo mayores en las muestras con una carga de Pd mayor (TiO₂-2%Pd). La distribución de partículas sobre la superficie del catalizador, en las muestras de los tres catalizadores fotodepositados con paladio estudiadas, fue bastante homogénea.



Figura 29: Imágenes obtenidas por TEM de la serie de catalizadores fotodepositados con paladio: a) TiO₂-1%Pd, b) TiO₂-1.5%Pd y c) TiO₂-2%Pd.

3.3.3 Catalizadores fotodepositados con Ag.

En la Figura 30 (a), se observa que las partículas de plata son poco abundantes y se concentran en algunas regiones. Al aumentar la carga hasta 1.5% en peso de Ag,

aparecen mayor cantidad de partículas de plata, de pequeño tamaño 2-5 nm (Figura 31) y distribuidas uniformemente sobre el TiO₂.



Figura 30: Morfología de los fotocatalizadores Ag-TiO2. Imágenes obtenidas por SEM



Figura 31: Histograma de la distribución de tamaños de partículas de Ag en los catalizadores fotodepositados con Ag.

En la Figura 30 (c), se puede observar que en el catalizador TiO_2 -2% Ag se incrementa el número de partículas y también lo hace su tamaño (Figura 31), siendo las mayores de 6 nm las más abundantes. Las distribuciones de los tamaños promedio de las partículas de Ag en este catalizador (TiO₂-2% Ag) fue muy homogénea.

En la Figura 32, se muestran imágenes del TEM de los catalizadores fotodepositados con plata. Tanto en la Figura 32 (a) como en la Figura 32 (b), se observa, al contrario a lo encontrado por SEM (Figura 30), partículas de plata aisladas y en muy poca cantidad. Sin embargo, en la Figura 32 (c), y como se observó por SEM (Figura 30 (c)), se observan partículas de gran tamaño > 6 nm y uniformemente distribuidas.



Figura 32: Imágenes obtenidas por TEM de la serie de catalizadores fotodepositados con plata: a) y b) $TiO_2-1\%$ Ag, c) y d) $TiO_2-1.5\%$ Ag y e) y f) $TiO_2-2\%$ Ag.

En la Figura 22 (b), se pudo observar la alta cobertura de partículas de plata sobre la superficie del catalizador, en la muestra correspondiente al fotocatalizador modificado con Ag, TiO₂-1% Ag. Sin embargo, en las imágenes SEM (Figura 30 (a)) y TEM (Figura 32 (a)), la presencia de plata metálica fue bastante escasa. Esto puede deberse a que los tamaños de las partículas de plata eran demasiado pequeño como para ser detectadas en las imágenes obtenidas por TEM y SEM. Además, la técnica EDX, no permite distinguir entre estados de oxidación de los metales, por lo que la amplia cobertura de plata observada en la muestra mencionada y, de acuerdo con lo que se observa en la Figura 22 (b), puede deberse a la presencia de óxidos de plata, ampliamente distribuidos por la superficie del TiO_2 y que no llegan a formar partículas visibles.

3.4 PROPIEDADES ÓPTICAS.

propiedades ópticas de las muestras estudiaron mediante Las se Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS). En la Figura 33, se muestran los espectros obtenidos por UV-vis DRS del catalizador TiO₂ y del TiO₂ fotodepositado con diferentes cargas de metales (Pt, Pd y Ag), en el rango 300-550 nm. A medida que se incrementa la carga de Pt en el TiO₂, se observa un aumento de la absorción hacia la región del visible, siendo más acusada para el TiO₂-2%Pt (Figura 33 (a)). En el caso de los catalizadores fotodepositados con plata, sucede algo similar. Sin embargo, en el caso de los catalizadores fotodepositados con Pd no se observan diferencias en la absorción al aumentar la carga de metal.

La mayor absorción para los catalizadores fotodepositados en el rango visible puede ser consecuencia de la generación de plasmones metálicos. Los clústeres metálicos de alguno de los metales nobles (Pt, Pd y Ag) dan lugar a plasmones que pueden absorber en la región UV-vis [62-66]. Hay dos tipos de plasmones: los superficiales de resonancia y los polarizados, unos u otros dependen de la forma del metal noble. El primero se produce en pequeñas nanopartículas (10-200 nm), donde se ha demostrado que la absorción de luz depende mucho del tamaño de partícula, su forma y el entorno dieléctrico, mientras que los polarizados se asocian a películas ultra delgadas de plata o de oro con espesores en el rango de 10-200 nm [136].

Así por ejemplo, para el caso del paladio se ha encontrado que partículas más pequeñas que 10 nm absorben en la región UV, sin embargo las partículas más grandes y de racimo exhiben un desplazamiento hacia el rojo y por tanto se incrementa su capacidad para absorber la luz visible [137]. Para el caso de las partículas de plata, esto sucede para tamaños de partículas promedio de 20 nm o mayores [62]. Así, en las

muestras donde se han detectado partículas promedio de gran tamaño, como en los casos de las muestras de TiO_2 -2%Pt y TiO_2 -2%Ag, la absorción en el UV-vis fue mayor. No ocurre así en el caso de las muestras modificadas con paladio, en que no hubo diferencias de absorción para las cargas de metal comprendidas entre el 1%- 2% en peso.



Figura 33: Espectros UV–vis DRS del TiO_2 y del TiO_2 fotodepositado a varias cargas de metales: a) Platino, b) Paladio y c) Plata.

A partir de estos análisis, se han calculado los valores de band-gap de cada muestra analizada siguiendo el método propuesto por Tandom y Gupta [127] y sus valores se resumen en la Tabla 3.

El catalizador sin modificar (TiO₂) tiene un band gap de 2.96 eV, este valor coincide con el medido por J. Araña et al [31], los autores afirman que el proceso de calcinación favorece el aumento del tamaño de las partículas, dando como resultado una disminución del valor de band-gap. Además, la forma cristalina de la anatasa del TiO₂ sintetizado en el laboratorio es una bipirámide truncada con una base cuadrada en la que las caras superficiales expuestas son principalmente (1 0 1) y (0 0 1). Al aumentar la temperatura, crece el tamaño promedio del dominio del cristalito, apareciendo las facetas características de la fase rutilo a expensas de la desaparición de las de la fase anatasa [31]. Sabiendo que la temperatura de calcinación del TiO₂ sintetizado en el laboratorio fue de 1023 K, es bastante probable que se produzcan modificaciones de los planos cristalinos y este efecto puede afectar a los valores de band-gap medidos.

Catalizadoros	Band Gap
Catalizadores	(eV)
TiO ₂	2.96
TiO ₂ -1%Pt	2.69
TiO ₂ -1.5%Pt	2.78
TiO ₂ -2%Pt	2.73
TiO ₂ -1%Pd	2.78
TiO ₂ -1.5%Pd	2.73
TiO ₂ -2%Pd	2.74
TiO ₂ -1%Ag	2.84
TiO ₂ -1.5%Ag	2.78
TiO ₂ -2%Ag	2.77

Tabla 3: Valores de band gap para el TiO_2 y los fotocatalizadores fotodepositados.

Los valores de band gap de los catalizadores fotodepositados con los metales nobles (Pt, Pd y Ag), fueron ligeramente más pequeños y oscilan entre 2.69-2.88 eV. Esta disminución del band gap, puede estar asociado a que los clústeres metálicos generan niveles de energía localizados dentro del band gap del TiO₂ [138, 139]. Otra posible explicación sería que los iones metálicos se reduzcan preferentemente en una de las caras del TiO₂, en concreto, en aquella donde existan más sitios reductores por ejmplo la cara (1 0 1) (donde se acepta que hay una mayor proporción de los estados Ti³⁺) [140]. Al igual que ocurría con el catalizador sin modificar, una modificación de los planos cristalinos puede modificar los valores medidos de band-gap.

3.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

Los valores de superficie específica (S_{BET}) del TiO₂ y de los catalizadores fotodepositados se muestran en la Tabla 4. La superficie especifica del TiO₂ es 14 m²·g⁻¹ y permanece prácticamente invariable con la fotodeposición de metales.

Tabla 4: Valores de superficie específica SBET para el TiO₂ y los fotocatalizadores fotodepositados.

Catalizadoros	S _{BET}
Catalizauores	$(\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{g}^{\cdot 1})$
TiO ₂	14
TiO ₂ -1%Pt	13.86
TiO ₂ -1.5%Pt	13.56
TiO ₂ -2%Pt	12.55
TiO ₂ -1%Pd	13.87
TiO ₂ -1.5%Pd	14.67
TiO ₂ -2%Pd	14.71
TiO ₂ -1%Ag	13.82
TiO ₂ -1.5%Ag	13.94
TiO ₂ -2%Ag	13.53

Los catalizadores también se analizaron mediante Espectrofotometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR). En la Figura 34 se muestra la comparación de espectros por FT-IR del TiO₂ y de los fotocatalizadores fotodepositados con varias cargas de metal. En ninguno de los casos, se detectaron bandas correspondientes a los grupos OH aislados, que se localiza a 3698 cm⁻¹. Estos grupos hidroxilos suelen estar depositados en defectos superficiales. Por tanto, esto podría indicar que estos catalizadores apenas presentan este tipo de defectos, en las condiciones estudiadas (humedad ambiental). En los espectros se observan claramente las bandas atribuidas a las vibraciones de tensión del agua (entre 3400 y 3000 cm⁻¹) y la correspondiente al balanceo del enlace H-O (1630 cm⁻¹). El número de onda y las intensidades relativas de las vibraciones de tensión (v_1 y v_3) y las de balanceo (δOH) del agua en los catalizadores fotodepositados claramente indican una interacción relativamente fuerte mediante puentes de hidrógeno con la superficie del catalizador. El espectro del TiO₂ sin dopar muestra las mismas bandas que los catalizadores fotodepositados y adicionalmente, la banda centrada en 3240 cm⁻¹. Esta última banda es típica de moléculas de agua interactuando mediante puentes de hidrógeno, pero mucho más fuertemente que las anteriores. [141-143]. Es decir, parece que los átomos de metales depositados sobre la superficie del TiO₂ están desplazando las moléculas de agua más fuertemente adsorbidas mediante puentes de hidrógeno. La intensidad de la interacción del agua con los centros ácidos de Brönsted va a depender de la cara cristalina expuesta en la que se encuentren dichos centros. Por tanto es posible, como ya se había comentado en el apartado 3.4, que los átomos de metales estén siendo preferentemente depositados en una determinada cara cristalina.



Figura 34: Espectros de FT-IR para el TiO₂ y los fotocatalizadores fotodepositados.

Además, los espectros del TiO₂ y el del TiO₂-2% Pd presentan bandas sobre 1700 y 1400 cm⁻¹ que podrían atribuirse a compuestos orgánicos generados a partir de la descomposición del ácido cítrico utilizado en la síntesis.

En la Figura 35, se muestran, a la misma escala, los espectros de los catalizadores fotodepositados, donde se puede observar un incremento de la línea base con el aumento del contenido del metal. Este aumento de la línea base, ha sido atribuido a una reducción de la superficie [144, 145] y también a la mayor presencia de trampas de fotoelectrones. Esto implica la formación de nuevos niveles de captura de electrones cercanos a la banda de conducción. Estos nuevos niveles pueden modificar el comportamiento catalítico actuando como centros de captura de los electrones fotogenerados y, por tanto, favorecen la disminución de la tasa de recombinación con los huecos fotogenerados. También hay que destacar que la pendiente se modifica en función del metal y la concentración. La posición de la línea base, el número de electrones en cada metal y la actividad fotocatalítica podrían estar relacionadas con este efecto.



Figura 35: Línea base de los espectros de FT-IR para el TiO_2 y los fotocatalizadores fotodepositados.

En la Figura 36, se muestran los espectros XPS para el Ti 2p y el O 1s de los catalizadores fotodepositados al 1% en peso de metal (Pt, Pd y Ag). En la Figura 36 (a), se puede observar, que la energía de enlace de la señal O 1s se encuentra ubicada a 529.8 ± 0.2 eV para todas las muestras, lo que corresponde al oxígeno superficial (O²⁻) presente en la red cristalina del TiO₂. La región Ti $2p_{3/2}$ en el TiO₂ es muy similar a las muestras fotodepositadas, con picos centrados a energías de enlace de 458.5 ± 0.2 eV (Figura 36 (b)). Este valor se asigna a especies Ti⁴⁺ que están presentes en la red del TiO₂ como principal componente.

La relación O/Ti obtenidas por las medidas de XPS mostraron la no existencia de vacantes de oxígeno al encontrarse próximos al valor estequiometrico O/Ti = 2.



Figura 36: Espectros XPS para el Ti 2p y el O 1s de los fotocatalizadores TiO₂ fotodepositados.

En la Figura 37, se muestran los espectros XPS realizados sobre las muestras de los catalizadores fotodepositados con un 1% en peso de metal (Pt, Pd y Ag). En dichos espectros, se observa que el Pd, Ag y Pt se encuentra preferentemente en sus formas reducidas (Pd⁰, Ag⁰ y Pt⁰). Sin embargo, en la muestra TiO₂-1%Ag, se observó la desaparición del valle en torno a 896 eV (BE) y una mayor intensidad en la zona de 903 eV (BE), lo que indica que dicha muestra se encuentra parcialmente oxidada, aunque la especie mayoritaria sea la metálica (Figura 37 (d)).


Figura 37: Espectros de XPS del TiO₂ modificado mediante fotodeposición de metales: a) TiO₂-1%Pd, b) TiO₂-1%Ag, c) TiO₂-1%Pt y d) señal de AgMVV del TiO₂-1%Ag.

Se han realizado análisis similares sobre las muestras fotodepositadas al 2% de carga de los tres metales, encontrándose que la especie reducida de los metales es la predominante en todas las muestras. También se encontró que la relación O/Ti está cercana a la estequiométrica, y no se apreciaron diferencias en los espectros Ti 2p y O 1s.

3.6 EFECTO DE LOS METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL PHL.

La carga de fotocatalizador es otra de las variables que influyen en el proceso fotocatalítico, cuando el catalizador se encuentra suspendido en la disolución. Se conoce que la cantidad de TiO_2 es directamente proporcional a la velocidad de reacción [146], ya que se incrementa la superficie activa expuesta al contaminante en la suspensión. Sin embargo, a altas cargas de fotocatalizador, la velocidad de reacción comienza a disminuir y la tendencia deja de ser lineal, siendo independiente de la concentración del TiO_2 . Esta dependencia de la velocidad con la carga del fotocatalizador, es, a su vez, dependiente de la geometría y de las condiciones de trabajo en este tipo de

fotorreactores [35, 147], donde la reacción superficial es fuertemente dependiente de la absorción de fotones de luz [148]. Si la cantidad de TiO₂ es elevada, se produce un aumento de la turbidez de la suspensión, y el coeficiente de absorción de fotones útiles, disminuye. Esto provoca un efecto de apantallamiento de la luz, que reduce la eficiencia fotocatalítica y el área específica expuesta de TiO₂. En consecuencia, se hace necesario determinar la carga óptima de fotocatalizador a utilizar en los experimentos, con objeto de minimizar los efectos de la dispersión de la luz UV debido a las partículas del fotocatalizador en suspensión.

Con intención de probar la eficiencia de los fotocatalizadores fotodepositados con 1-2% (en peso) de contenido en metales (Pt, Pd y Ag), se realizaron estudios en sistemas suspendidos, realizando un barrido de carga de fotocatalizadores (0.1, 0.5 y 1 g·L⁻¹), empleando el fenol (PHL) como molécula contaminante de referencia. De esta manera, se puede evaluar el efecto de apantallamiento que se produce cuando se excede la carga óptima de fotocatalizador, y el efecto del contenido de metal y su naturaleza (Pt, Pd y Ag) en la fotoactividad del catalizador.

En la Figura 38, se muestran las constantes aparentes de velocidad inicial de primer orden para el TiO₂ y los fotocatalizadores fotodepositados a 1% y 2% (en peso) de contenido de metal, para la oxidación fotocatalítica de 50 mg·L⁻¹ de fenol (PHL), utilizando tres cargas de fotocatalizador (0.1, 0.5, y 1 g·L⁻¹). En dicha Figura, también se puede observar, que para el caso del TiO₂, así como para el resto de fotocatalizadores, la actividad aumenta con el aumento de la cantidad de fotocatalizador en la disolución, siendo máxima para 1g·L⁻¹. A excepción del catalizador TiO₂-1%Pd, donde la máxima constante de velocidad aparente fotocatalítica (k_{app}) se obtuvo a la carga de 0.5 g·L⁻¹.



Figura 38: Constante aparente de velocidad de inicial de primer orden (min^{-1}) para la fotodegradación de 50 mg·L⁻¹ de PHL, utilizando diferentes cargas de los distintos fotocatalizadores en suspensión (0.1, 0.5, y 1 g·L⁻¹) a 1h de tratamiento.

Por otro lado, la adición de Pt en el catalizador, no produjo una mejora en la eficiencia de fotodegradación del PHL en ninguna de las cargas estudiadas. Este hecho ya había sido presentado para este mismo catalizador en un trabajo anterior [149]. En dicho trabajo, los autores, atribuyeron este hecho a la incapacidad del platino de aumentar eficientemente la separación de cargas y a la reducción de oxígeno, ya que la unión entre las dos fases anatasa y rutilo ya proporciona un camino óptimo para la separación electrón-hueco para dicho catalizador, sin necesidad de añadir partículas de Pt.

Sin embargo, no explican porque empeora la actividad fotocatalítica de este fotocatalizador con la adición de Pt. Otros autores encontraron que para el caso del catalizador comercial Evonik P25, se produce una pérdida de la eficiencia en la fotodegradación de PHL, al fotodepositar el catalizador con Pt [61]. Ellos consideran que los depósitos de Pt pueden bloquear los centros activos del catalizador. Además, los depósitos de platino pueden absorber (efecto plasmón) o reflejar fotones (efecto albedo), los cuales no estarían disponibles para la generación de portadores de carga en el semiconductor, y el metal en este caso actuaría como escudo para el TiO₂, lo que conllevaría a una reducción de la actividad fotocatalítica [82, 150]. Los valores de las k_{app} entre los catalizadores fotodepositados con paladio al 1% y 2% en peso de metal, fueron similares, por lo que el aumento de la carga de metal no supuso ninguna mejora en la fotoactividad del catalizador (Figura 38).

En el caso del TiO₂ fotodepositado con Ag, independientemente del porcentaje de plata del catalizador, la actividad aumentó con la carga de catalizador en la suspensión y se observó un máximo para $1g \cdot L^{-1}$. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de plata del 1% al 2% en peso, se observó un decrecimiento de la actividad fotocatalitica. Esto puede deberse a que un aumento de la carga de metal, como se vio en la Figura 32, aumenta también el número de depósitos de Ag, lo que puede bloquear los sitios activos del catalizador o bien crean centros de recombinación y por tanto disminuya la fotoactividad [83, 151].

En esta Tesis Doctoral, se ha podido observar que los catalizadores modificados al 1% en peso con Ag o Pd, ofrecieron mejores resultados en la fotoxidación del PHL que al emplear el catalizador sin modificar. La tasa de eliminación del PHL se incrementó 1.80 veces y 1.18 veces al usar los fotocatalizadores TiO₂-1% Ag y TiO₂-1%Pd, respectivamente. Se han observado similitudes en los resultados obtenidos, al compararlos con otros publicados en la literatura. En efecto, se encontraron resultados similares en el trabajo realizado por M. Maicu et al. [152], donde los autores observaron una mejora de 1.17 veces veces en la eliminación del PHL al usar un catalizador modificado con paladio.

Sin embargo, en el caso del catalizador modificado con plata, se han encontrado resultados contraditorios. Hay trabajos donde no se han observado efecto alguno sobre la eliminación del PHL al usar catalizadores modificados con plata [67, 132]; y otros, por el contrario, han observado un aumento de hasta 1.77 veces [81], resultado bastante similar al que se ha obtenido en este trabajo de Tesis Doctoral.

En la Tabla 5, se observan los porcentajes de eliminación con los catalizadores metalizados, donde a los 60 min de tratamiento, el PHL ha sido casi completamente eliminado por los fotocatalizadores modificados al 1% en peso por Ag y Pd.

Tabla 5: Porcentajes de eliminación de PHL a los 60 min. de tratamiento para el	TiO ₂
los fotocatalizadores fotodepositados con metales al 1-2%, para una carga de 1g·L	. ⁻¹ de
catalizador.	

Catalizadores 1 g·L ⁻¹	% Eliminación (60 min)
TiO ₂	79.74
TiO ₂ -1%Pt	64.32
TiO ₂ -2%Pt	72.33
TiO ₂ -1%Pd	89.30
TiO ₂ -2%Pd	90.11
TiO ₂ -1%Ag	96.37
TiO ₂ -2%Ag	93.82

3.6.1 Intermedios del PHL.

Se han determinado algunos de los intermedios en la oxidación fotocatalítica del PHL y su evolución con el tiempo, para esclarecer mejor los resultados vistos hasta el momento. Los principales intermedios identificados en la fotodegradación de PHL son compuestos hidroxilados, que se originan mediante el ataque al anillo aromático por parte de radicales [•]OH dando lugar a catecol, resorcinol e hidroquinona [153, 154](Figura 39).



Figura 39: Ruta de degradación del PHL.

Seguidamente, el anillo aromático polihidroxilado no soporta la tensión oxidativa de los grupos hidroxilos y se rompe dando lugar a ácidos de cadena corta como el ácido maleico, malónico, oxálico, fórmico, etc. [154].

La concentración de intermedios del PHL no varió al aumentar la carga del 1% al 2% en peso, en un mismo metal. Sin embargo, las concentraciones de intermedios fueron diferentes para los diferentes catalizadores metalizados. La Figura 40, muestra la evolución de los intermedios usando el TiO₂ y los catalizadores fotodepositados al 1% en peso, de diferentes metales. La concentración de hidroquinona (HQ) fue mucho menor cuando se usó el catalizador con 1% en peso de platino, y aumentó según el orden: TiO₂-1% Ag > TiO₂ > TiO₂-1%Pd > TiO₂-1%Pt. La máxima concentración de HQ se alcanzó en tiempos diferentes según el metal; siendo 15 min en el catalizador con plata, 30 min para el catalizador sin modificar y 45 min para los catalizadores TiO₂-1%Pt y TiO₂-1%Pd. En el caso del catalizador modificado con plata, a partir de dicho máximo la concentración de HQ comenzó a disminuir, hasta casi llegar al nivel de traza. En cambio, para el resto de catalizadores después de alcanzar el máximo de HQ, su concentración permaneció constante.



Figura 40: Evolución de los intermedios del PHL con respecto al tiempo usando TiO_2 , TiO_2 -1%Pt, TiO_2 -1%Pd y TiO_2 -1%Ag como catalizadores.

Algo similar puede observarse en la concentración del catecol, obteniéndose mayor concentración al usar el catalizador fotodepositado con plata. Las concentraciones máximas para el catecol fueron localizadas a 15 min, 30 min y 45 min para los catalizadores TiO_2 -1%Ag, TiO_2 y TiO_2 -1%Pd, respectivamente y siguió aumentando hasta 60 min en el caso del catalizador con platino. Mientras que el catecol fue eliminado paulatinamente por el catalizador con plata, fue en aumento en el catalizador con platino y disminuyó ligeramente, en el caso del catalizador con paladio y el catalizador sin modificar. La concentración de resorcinol fue baja para todos los

catalizadores estudiados. Independientemente del tipo de catalizador, la formación de catecol fue mayor que la producción de HQ.

En la Figura 41, se muestra la evolución de la concentración de los ácidos carboxílicos producidos en la fotoxidación de PHL, al utilizar fotocatalizadores metalizados con un 1% en peso de Pt, Pd o Ag.



Figura 41: Evolución de las concentraciones de ácidos carboxílicos con respecto al tiempo en la oxidación fotocatalítica del PHL usando: a) TiO_2 -1%Pt b) TiO_2 -1%Pd y c) TiO_2 -1%Ag como fotocatalizadores.

La mayor concentración de ácidos fue encontrada para los catalizadores fotodepositados con plata y paladio. Los ácidos carboxílicos detectados fueron: ácido fórmico, acético, oxálico, maleico, malónico y succínico. Su abundancia varió dependiendo del metal, siendo el oxálico, maleico y acético los segundos más abundantes después del fórmico cuando se usó plata, paladio y platino, respectivamente.

La mayor producción de ácido fórmico en la fotodegradación de PHL se encontró al usar TiO₂-1% Ag, con respecto al resto de catalizadores, esto demuestra la mejor mineralización de los ácidos carboxílicos cuando se usó plata. Además, la eliminación de los ácidos carboxílicos siguió el orden: TiO₂-1% Ag > TiO₂-1%Pd \approx TiO₂-1% Pt.

El efecto más destacado que se obtiene a partir de los depósitos de plata sobre el TiO_2 , es la mejora en la tasa de degradación de los ácidos carboxílicos, lo cual ya ha sido publicado en la literatura [67, 69, 78]. H. Tran et al. [67], observaron que los depósitos de plata en TiO_2 , mejoraban la degradación de los ácidos fórmico y oxálico.

La causa por la cual las muestras modificadas con Pd y con Pt, (TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Pt), degradan peor al PHL (Figura 38), a los ácidos carboxílicos (Figura 41) y al resto de los intermedios del PHL (Figura 40), que las realizadas con el catalizador TiO₂-1%Ag, se podría deber a la diferencia en los estados de oxidación del metal fotodepositado. Tanto el paladio como el platino, se encuentran en su forma reducida, en cambio, el TiO₂-1%Ag presenta partículas metálicas (Ag⁰) y también óxidos de plata.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la eliminación del PHL se debe, fundamentalmente, al ataque de los radicales [•]OH. La procedencia de los radicales [•]OH puede ser, o bien por la oxidación de moléculas de agua mediante los h⁺ fotogenerados, o/y por la reducción del oxígeno disuelto por los e⁻ fotogenerados. Sin embargo, la reducción del oxígeno no es la etapa limitante en la oxidación fotocatalítica del PHL, por lo que cuando los metales se encuentran reducidos no aportan una mejora en la oxidación fotocatalítica del PHL. Esto último fue demostrado por V. Vamathevan et al. [132], quienes observaron que el catalizador sin modificar y modificado con plata reducida (Ag⁰) presentaban la misma actividad fotocatalítica, tanto en condiciones, con y sin, enriquecimiento de oxígeno. Así, las diferencias observadas, pueden deberse a la mayor disponibilidad de h^+ en el catalizador fotodepositado con plata causada por la menor tasa de recombinación entre los pares e⁻- h^+ , debido a la presencia de óxido de plata (Ag₂O) que actúa como un sumidero de fotoelectrones dando lugar a plata reducida Ag⁰ [155].

Por otro lado, los intermedios del PHL pueden ser oxidados por los huecos. La HQ puede interactuar con los huecos y oxidarse a benzoquinona, y además, el catecol se adsorbe fuertemente sobre la superficie del TiO₂ formando un complejo catecolato que puede ser mono o bidentado [132]. Esto puede explicar la mejor tasa de eliminación del PHL, y sus intermedios, observada en los ensayos de fotoactividad realizados con las muestras del fotocatalizador modificado con plata.

Respecto a los catalizadores con metales Pd y Pt, tal y como se observa en las Figura 38, Figura 40 y Figura 41, el catalizador con platino degrada mucho peor el PHL y sus intermedios que el catalizador con paladio.

Lo observado por Xiaoyang P. et al [156] al impregnar el P25 con paladio, platino y plata, podría dar explicación a la peor degradación de PHL al usar el catalizador con platino. En el trabajo de Xiaoyang P., estos autores encontraron una baja intensidad de fotoluminiscencia en el siguiente orden: $Pd^0 < Pt^0 < Ag^0$ (estado de oxidación reducido). La baja fotoluminiscencia se asocia con una menor tasa de recombinación, lo que indica que las partículas de platino pueden favorecer en mayor medida que el paladio, la recombinación de los pares e⁻-h⁺.

Finalmente, y recordando que se parte inicialmente de 50 mg \cdot L⁻¹ (38 ppm de TOC) de PHL, se ha realizado un balance de materia a los 15 min de reacción al usar los fotocatalizadores modificados con el 1% en peso de metales (Ag, Pt y Pd). Se ha tomado como base de cálculo 1 L de fotorreactor:

Tabla 6: Balance de materia (expresado en ppm de TOC) en la fotoxidación de PHL a los 15 min de reacción usando los fotocatalizadores: TiO₂-1%Ag, TiO₂-1%Pt y TiO₂-1%Pd.

Compuestos	TiO ₂ -1%Ag	TiO ₂ -1%Pt	TiO ₂ -1%Pd
PHL	18.38	26.81	21.47
HQ	5.19	2.18	3.78
Catecol	8.72	1.75	5.94
Resorcinol	0	0.09	0.07
Ácidos carboxílicos	0.55	0.33	0.49
Sumatorio	32.85	31.16	31.75

En la Tabla 6, se puede observar que el balance de masas entre las especies formadas a los 15 min y el compuesto parental (PHL), indica un déficit en la masa. Lo que puede significar que, además de las especies identificadas, pueden existir otras que no fueron detectadas, o que parte de los intermedios formados se hayan adsorbido irreversiblemente sobre la superficie de los fotocatalizadores. Es de destacar que, en los tres casos, el balance de masa fue muy similar.

3.7 EFECTO DE LOS METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL IP Y DCF.

La actividad de los materiales modificados con metales depende de la naturaleza del compuesto orgánico, además, de otros factores, tales como la concentración de los contaminantes, pH, tipo y carga del metal, etc. [60, 67]. Con intención de comprobar el efecto sobre la fotoactividad de los catalizadores fotodepositados con respecto al tipo de contaminante, se ha realizado un estudio del efecto de metales en la oxidación fotocatalítica de IP y DCF. A la vista de los resultados en el apartado anterior se ha excluido el catalizador con platino para los siguientes estudios de oxidación fotocatalítica de IP y DCF y se han escogido los catalizadores con el porcentaje de metal óptimo en la oxidación fotocatalítica de PHL (1% en peso de metal).

3.7.1 Estudios preliminares: fotólisis y adsorción.

3.7.1.1 <u>Fotólisis.</u>

La concentración empleada fue de 50 mg·L⁻¹ de IP y DCF a pH 5. Los resultados del estudio sobre la fotólisis de ambos compuestos fueron: 0% y 55% de eliminación para el IP y el DCF, respectivamente, tras 2 h de irradiación.

3.7.1.2 <u>Adsorción.</u>

La máxima adsorción en disoluciones de IP y de DCF de 50 mg·L⁻¹ se alcanzó a los 60 min., entre un 25% y 5%, respectivamente, para todos los catalizadores estudiados, a pH 5 en agua ultra pura. Considerándose 60 min. como el tiempo óptimo para que se alcance el equilibrio entre adsorbente (TiO₂) y adsorbato (contaminantes).

3.7.2 Cinéticas fotocatalíticas.

En la Figura 42, se puede observar que la oxidación fotocatalítica de 50 mg \cdot L⁻¹ de IP y DCF sigue una cinética de primer orden, para todos los catalizadores usados.



Figura 42: Representación de $Ln(C/C_0)$ con respecto el tiempo para los fotocatalizadores modificados con plata y paladio y sin modificar, en la oxidación fotocatalítica de: a) IP y b) DCF. (Concentración incial de contaminantes = 50 mg·L⁻¹).

En la Figura 43, se muestran las constantes de fotodegradación aparente (k_{app}) de los catalizadores en suspensión para la fotodegradación de 50 mg·L⁻¹ de IP y DCF en agua ultra pura a pH 5. En ella se observa, un incremento en la actividad fotocatalítica del TiO₂ con la incorporación de metales, en la degradación de IP y DCF. El valor de la k_{app} del IP fue 5 veces mayor que la encontrada para el DCF, cuando se usa el TiO₂ como catalizador. La mejor degradación de los compuestos parece ser específica para cada metal. Así, se puede destacar que la k_{app} más alta en la degradación de PHL se obtuvo al usar plata (Figura 38) y para el IP y el DCF cuando se usa paladio como modificador metálico superficial del TiO₂ (Figura 43).



Figura 43: Constantes aparentes de fotodegradación (k_{app}) para 50 mg·L⁻¹ de los contaminantes IP y DCF usando los catalizadores TiO₂, TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Ag.

En cuanto a la mineralización se producen mejoras significativas en el caso del DCF, que se incrementa desde el 40% (TiO₂) hasta el 72 y 75% al usar TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Ag, respectivamente. Para el IP la mineralización se encuentra entre el 61 – 75% para todos los fotocatalizadores ensayados. Finalmente, se realizó un seguimiento de los intermedios durante la eliminación de los contaminantes para proponer un mecanismo de reacción.

3.7.3 Intermedios del IP.

Se detectaron numerosos intermedios de la fotoeliminación del IP. Los productos de la fotoeliminación del IP identificados son compuestos hidroxilados y ácidos de cadena corta (ácidos carboxílicos). En la Tabla 7, se resumen los intermedios del IP, que fueron detectados mediante LC-MS usando un método similar al descrito por Amorisco et al.[157]. Los intermedios detectados en este trabajo también han sido identificados por otros autores [157-161].

Tabla 7: Intermedios del IP (LC-MS)

Intermedios	t _r (min)	m/z ratios ^A	Estructura
207	14.11	165 (9.5 V), 72 (12.5 V)	H ₃ C H ₃ C H ₃ C
193	11.14	136 (7 V), 94 (17V)	H ₃ C H ₃ C
209A	16.54	148 (7.5 V), 121 (14.5 V)	HO HIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII
209B	18.72	151 (7.5 V), 121 (14.5 V), 92 (16 V)	H ₃ C HOIIIIIII H ₃ C
223A	2.25	160 (8 V), 134 (12 V), 72 (15 V)	H ₃ C HOIIIIIII H ₃ C
223 B 223 C	4.03 9.79	181 (10 V), 72 (15 V) 181 (10 V), 72 (15 V)	HO H ₃ C H ₃ C HO NH CH ₃ CH ₃ CH ₃

Los ácidos carboxílicos detectados en la foto-degradación del IP y en orden de mayor a menor concentración, fueron: fórmico > acético > oxálico. Los resultados de la

cromatografía iónica muestran que la producción de ion nitrato fue insignificante mientras que la producción de ion amonio fue aproximadamente la mitad de la concentración teórica en todos los catalizadores. Esto sugiere que no se alcanzó la mineralización completa de todo el nitrógeno del IP a amonio quedando compuestos organonitrogenados sin mineralizar.

Las estructuras de los compuestos indican que la molécula de IP puede ser atacada por radicales hidroxilos en tres puntos principales: 1) en el C primario (*O*desmetilación oxidativa) o terciario del grupo isopropil, 2) la *N*-desmetilación oxidativa del grupo dimetilurea y 3) la incorporación de radicales [•]OH al anillo aromático [160]. En la Figura 44, se muestra el mecanismo global propuesto para la degradación fotocatalítica del IP (los intermedios identificados se destacan enmarcados en rectángulos).



Figura 44: Esquema global de los intermedios del IP.

El ataque al terminal isopropilo produce los iones 223A, 209A (*O*-desmetilación oxidativa) y 209B. El intermedio 209B se forma mediante una *N*-desmetilación oxidativa del IP (207) provocando la eliminación del grupo metilo como formaldehído, que rápidamente es oxidado a fórmico, y quedando el resto amínico convertido en

primario, dando origen al ion 193. A su vez, el ion 193 puede sufrir una hidroxilación e incorpora un grupo OH en el grupo isopropil, dando lugar al ion 209B (en el carbono terciario del grupo isopropílico). Esto queda demostrado con la aparición de la fragmentación 151. El fragmento 151 representa una ruptura en el grupo isopropil y abarca el conjunto restante compuesto por el anillo bencénico, el grupo carbonilo y el grupo isopropilamina.

Finalmente, se produce el ataque de los hidroxilos sobre el anillo aromático generándose los iones isómeros 223B y 223C. El ataque oxidativo por parte de los radicales hidroxilo sobre el resto isopropílico, requiere de varias etapas: (1) abstracción de un hidrógeno dejando la molécula como radical en el terminal isopropílico, (2) terminación con unión a un radical hidroxilo para formar el alcohol primario, y (3) *O*-desmetilación oxidativa con radicales hidroxilo que provoca la eliminación del grupo metilo como formaldehído y posterior transformación en ácido fórmico, quedando el resto isopropanólico convertido en resto etanólico. Esta reacción ha sido propuesta en múltiples reacciones oxidativas, tal es el caso de la oxidación fotocatalítica de herbicidas del tipo sulfonilurea como el clorosulfurón y tifensulfurón metilo [162]. La *N*-desmetilación oxidativa también ha sido ampliamente descrita y propuesta en procesos de oxidación avanzada, realizados sobre otros sustratos, tales como la teofilina [163], la cafeína [164], el colorante azul de metileno [165] y la cocaína [166], entre otros.

De los numerosos intermedios detectados en la eliminación del IP únicamente se han seguido en el tiempo los principales intermedios identificados y éstos, se representan en la Figura 45. En ella, se observan diferencias en la concentración de los intermedios identificados, a excepción de los iones 223A y 223B. El ion 209A (*O*desmetilación) se genera en mayor medida en los catalizadores fotodepositados, y el proceso de *N*-desmetilación (ion 193) parece estar favorecido al usar los catalizadores TiO₂ y el modificado con plata.

Tanto la *O*-desmetilación como la *N*-desmetilación son procesos dependientes de la disponibilidad de radicales [•]OH. Además, los intermedios iniciales del IP (Figura 44) son compuestos aminoaromáticos que, en ausencia de sumideros de radicales hidroxilo, suelen experimentar oxidación directa [167], vía huecos fotogenerados. Esto indica que los intermedios aminoaromáticos y el agua compiten por los h⁺.

Si los h⁺ en los fotocatalizadores son consumidos mayoritariamente por los intermedios aminoaromáticos del IP, se generarán menos [•]OH mediante la fotoxidación de moléculas de agua. Sin embargo, en el catalizador con paladio, aún pueden generarse más radicales [•]OH por la reducción del oxígeno. Esto podría explicar el mayor valor de k_{app} encontrada en el catalizador modificado con paladio en la fotodegradación del IP (Figura 43). En el caso del catalizador con plata la generación de radicales [•]OH por la reducción del oxígeno disuelto es una etapa más lenta al requerir de un paso intermedio adicional (Ag₂O +H₂O + 2e⁻→2Ag⁰ + 2OH⁻).



Figura 45: Eliminación de IP (escala izquierda) y evolución de los intermedios del IP (escala derecha) con respecto al tiempo, usando: a) TiO_2 , b) TiO_2 -1%Pd y c) TiO_2 -1%Ag, como catalizadores.

Finalmente, a los 60 min. de tratamiento todos los catalizadores eliminan a estos intermedios estudiados completamente (Figura 45).

3.7.4 Intermedios del DCF.

La detección de intermedios derivados del PHL en la degradación del DCF por HPLC, avala el mecanismo propuesto por Calza et al. [168]. Estos autores proponen que los intermedios en la fotodegradación del DCF, se originan mediante ataques de radicales [•]OH a la cadena lateral favoreciendo la inclusión de grupos OH en el anillo aromático, lo que produciría intermedios arilo-hidroxi diclofenaco. Estos acabarían por transformarse en quinona amina y derivados cloro-fenólicos, estos últimos por escisión C-N, dan lugar al 4-clorocatecol y el 2,6-diclorofenol, además de HQ y catecol, los cuales se formarían desde el otro anillo aromático, a través de la pérdida de la cadena lateral. Además de los subproductos encontrados por Calza et. al [168], en este Trabajo de Tesis Doctoral se han detectado el 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y ácidos carboxílicos como: fórmico > oxálico > malónico > maleico, ordenados según el aumento de su concentración [169].

Además, se midieron la concentración de iones cloruro, amonio y nitratos mediante cromatografía iónica de las muestras a varios tiempos de reacción en la fotoxidación del DCF. Los perfiles de los iones cloruro y amonio indican que existe una liberación casi total del cloro (en forma de cloruro) y del nitrógeno (en forma de amonio) a las 2 h. de irradiación. Además, se encontraron concentraciones muy bajas (a nivel de trazas) de iones nitrato. En Figura 46, se propone el posible mecanismo de fotoxidación del DCF.



Figura 46: Esquema global de los intermedios de degradación del DCF.

En Figura 46, los intermedios detectados en este trabajo han sido resaltados mediante rectángulos. A partir de ellos, se proponen la formación de otros intermedios derivados diclorados, monoclorados y poly hidroxilados aromáticos. El origen de los compuestos monoclorados como el 4-clorocatecol y el 4-clorofenol puede deberse al ataque mediante radical hidroxilo sobre el anillo aromático monoclorado del compuesto ciclado derivado del carbazol, el cual es generado por fotólisis (\approx 55%). Este compuesto ha sido detectado en numerosas ocasiones por otros autores [170-172]. La formación de este compuesto implica la eliminación simultánea del átomo de cloro y del átomo de hidrógeno que se encuentran en posición *orto* al grupo amino. Este proceso de deshidrohalogenación está favorecido por la formación de un anillo interno de cinco eslabones que le confiere al producto una gran estabilidad.

La Figura 47, muestra que los intermedios que se producen en mayor proporción en la fotoeliminación del DCF son la HQ y el catecol. Estos intermedios se generan en mayor concentración cuando se usan los catalizadores fotodepositados. Estos resultados concluyen que existe una mayor disponibilidad de [•]OH por parte de los catalizadores fotodepositados lo que favorece la generación de una mayor cantidad de HQ y catecol.

Además, se producen concentraciones bajas de intermedios clorados (intermedios minoritarios) como el 4-clorofenol, 2,6-diclorofenol y 2,4-diclorofenol. En

cuanto a los intermedios minoritarios, el proceso únicamente varía al utilizar los diferentes catalizadores en el valor de la concentración de 4-clorofenol, siendo éste más alto para el caso del catalizador TiO₂. Los subproductos de reacción del DCF alcanzan el máximo de su concentración a las 2 h. de irradiación.



Figura 47: Eliminación de DCF (escala izquierda) y evolución de los intermedios producidos durante la degradación fotocatalítica del DCF (escala derecha) con respecto al tiempo, utilizando los catalizadores: a) TiO₂, b) TiO₂-1%Pd y c) TiO₂-1%Ag.

Cheng et al. [173] estudiaron la degradación de DCF utilizando nanotubos de TiO₂ decorados con paladio y estudiaron su mecanismo fotocatalítico. Observaron que la eliminación del DCF está influenciada por las especies activas tales como °OH, $O_2^{-\circ}$, H_2O_2 y h⁺ [173]. Esto explica la mayor k_{app} de DCF encontrada cuando se usa Pd⁰ en lugar de plata, debido a que la presencia de estados de oxidación Ag (I), que competirían con el oxígeno disuelto para capturar fotoelectrones, reduciendo así la formación del anión superóxido ($O_2^{-\circ}$) y posteriormente, la producción de más radicales °OH . En la Figura 48, se muestra un diagrama resumen del mecanismo de la oxidación fotocatalítica del DCF cuando se usan catalizadores fotodepositados con plata o paladio.



Figura 48: Diagrama del mecanismo de la oxidación fotocatalítica del DCF usando el catalizador con plata (derecha) o catalizador con paladio (izquierda).

3.8 CONCLUSIONES.

- Las condiciones experimentales durante la fotodeposición de los metales, determinaron el tamaño promedio y la distribución de las partículas metálicas, así como su estado de oxidación. Se han encontrado partículas metálicas de platino, paladio y plata, así como óxidos de plata en este último.
- Los análisis por DRX determinaron que el contenido de anatasa del catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂) modificado y sin modificar, fue 71 % y de rutilo del 29%. Los análisis por XRF determinaron que la cantidad real de Pt fotodepositado alcanzó el contenido nominal de metal con el que fueron preparados los fotocatalizadores, en cambio para los catalizadores fotodepositados con paladio y plata, el contenido de metal fue inferior al esperado. Esto indica que bajo las condiciones experimentales en las que se

llevó a cabo el proceso de fotodeposición no se logró la reducción completa de los precursores metálicos de paladio y plata.

- Las imágenes obtenidas por SEM y TEM, mostraron que la presencia y tamaño de partículas metálicas aumentó al incrementarse la carga de metal desde 1% al 2% en peso. El crecimiento de las partículas metálicas se debió a que los precursores metálicos se reducen preferentemente sobre otras partículas de metal.
- Los valores de área específica (S_{BET}) del TiO₂ y de los catalizadores fotodepositados fueron similares.
- Los espectros de reflectancia difusa obtenidos en el rango 300-550 nm, mostraron que, a medida que se incrementaba la carga de Pt y Ag, en el TiO₂, se produce un aumento de la absorción hacia la región del visible. Sin embargo, no hubo diferencias en la absorción al aumentar la carga de Pd. La mayor absorción en el rango visible para los catalizadores fotodepositados se asoció a la generación de plasmones metálicos.
- Los valores de band gap de los catalizadores fotodepositados fueron ligeramente más pequeños que el determinado para el TiO₂. Esta disminución del band gap, puede estar asociada a que los clústeres metálicos generan niveles de energía localizados dentro del band gap del TiO₂.
- Los resultados concluyeron que el tipo de metal y su estado de oxidación afectan de manera diferente al mecanismo de fotodegradación dependiendo de la naturaleza de los contaminantes. Así, la mayor tasa de degradación para el IP y el DCF fue encontrada al usar paladio y para el PHL al utilizar el fotocatalizador modificado con plata.
- Los intermedios de la fotodegradación de PHL, DCF e IP fueron identificados para todos los catalizadores, lo que facilitó establecer el mecanismo de degradación. Las diferencias encontradas en las k_{app} en el PHL cuando se usa plata o paladio se deben a que la mayor generación de h⁺, promovida por la reducción de Ag⁺ a Ag⁰ mejora la degradación de sus intermedios y se generan más radicales [•]OH por la fotoxidación de moléculas de agua en los h⁺, los cuales atacan a las moléculas de PHL.
- La afinidad de los intermedios amino-aromáticos derivados del IP por los h⁺ en los fotocatalizadores puede disminuir la generación de radicales [•]OH

procedentes de la fotoxidación de moléculas de agua. Sin embargo, en el caso del catalizador con paladio se pueden seguir generando más radicales [•]OH por la reducción del oxígeno, lo que explica la mejora en la tasa de eliminación del IP al usar paladio.

La fotodegradación del DCF depende de especies activas como [●]OH, O₂^{-●}, HO₂[●], H₂O₂ y de los h⁺ superficiales. Análogamente, como ocurría en el caso del IP, en el caso del DCF, mejora su tasa de eliminación y la de sus intermedios en presencia de Pd⁰ en lugar de Ag₂O debido a que en este último caso la generación de radicales [●]OH por la reducción del oxígeno disuelto es una etapa más lenta al requerir de un paso intermedio (Ag₂O + H₂O + 2e⁻→2Ag⁰ + 2OH⁻).

CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SISTEMAS LÍQUIDOS.

CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SISTEMAS LIQUIDOS.

4.1 INTRODUCCIÓN.

El uso de TiO₂ en suspensión, en contacto con los contaminantes en disolución acuosa supone una serie de limitaciones que impiden escalar el proceso UV/TiO₂, entre ellos, la dificultad que supone recuperar el catalizador tras el tratamiento fotocatalítico, así como la posibilidad de reutilizarlo en sucesivos tratamientos. Como alternativa y a la vez como solución, se puede usar el catalizador inmovilizado en un soporte inerte. Sin embargo, esto requiere de dos factores importantes como son: alta actividad fotocatalítica y buena adhesión al soporte. Con intención de cumplir tales requisitos se ha realizado un estudio sobre el número de recubrimientos de catalizador óptimo, que garantice el cumplimiento de ambos requerimientos. Para ello, se ha evaluado la actividad fotocatalítica de las películas y la turbidez generada por desprendimiento de partículas de catalizador.

Seguidamente, una vez establecido el número de ciclos óptimo, para los catalizadores estudiados, se ha evaluado su actividad fotocatalítica con tres contaminantes: PHL, IP y DCF, además de realizarse reutilizaciones de las películas con cada uno de los contaminantes. Otro parámetro importante a tener en cuenta en un tratamiento fotocatalítico en aguas, es la toxicidad, la cual fue medida a diferentes tiempos, con intención de determinar si después del tratamiento también se logra la inocuidad de las muestras.

Debido a que existen diferentes iones en las aguas naturales y residuales, se evaluó el efecto de la matriz del agua sobre la fotocatálisis, usando varios contaminantes y también se estudió el efecto de la matriz sobre las reutilizaciones. Estos iones tienen diferentes efectos sobre la actividad fotocatalítica, mientras los cationes como Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, etc. no parecen afectar a la reacción fotocatalítica, al encontrarse en sus máximos estados de oxidación [174], los aniones como Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ NO₃⁻, HCO₃⁻, actúan como eliminadores de radicales hidroxilo e inhiben la reacción fotocatalítica. Son varias las razones por las que se ha hecho especial hincapié en el efecto de las

especies aniónicas: nitratos, bicarbonatos/carbonatos y ácidos húmicos (HA), en la fotoactividad de los catalizadores. Los iones nitratos absorben fotones y generan radicales [•]OH que pueden contribuir en la fotoxidación de contaminantes orgánicos, en cambio los iones bicarbonatos son eliminadores de h⁺ y radicales [•]OH e inhiben la actividad fotocatalítica [175]. La presencia de ácidos húmicos (HA) tiene efectos en la agregación de las partículas de TiO₂ en suspensión, que es dependiente de la fuerza iónica y del pH del medio [176, 177], reducen la producción de radicales [•]OH, compiten con otros compuestos organohalogenados por los sitios activos del TiO₂ y reducen la transmisividad luminosa del medio, provocando la disminución en la fotoxidación de compuestos orgánicos con incrementos de concentración de ácidos húmicos [178, 179].

Finalmente, se estudió, si los materiales fotodepositados con metales difieren en su actividad al inmovilizarlos en un soporte, frente a su uso en un sistema en suspensión. En dicho estudio se utilizaron los catalizadores fotodepositados con plata y paladio al 1% en peso de carga de metal. Existe en la literatura una amplia descripción de los efectos de la plata y el paladio sobre la eliminación fotocatalítica de varios sustratos orgánicos [67-76] y por esta razón se han escogido dichos metales, para este estudio. Por ejemplo, los depósitos de plata sobre TiO₂ mejoran: la mineralización de ácidos *mono-*, *di-* y *poli-*carboxílicos [67], la eliminación de 2-propanol [72] o la del cloroformo y la urea [74]. En cambio los depósitos de paladio pueden mejorar la eliminación del 2,4-dinitrofenol, del formaldehído y del tricloroetileno [68] o la del colorante azul de metileno [75, 76].

4.2 ESTUDIOS PRELIMINARES.

Antes de realizar el estudio sobre la optimización de los recubrimientos por el método *dip-coating*, se realizó un estudio preliminar para establecer el modo de depositar el fotocatalizador sintetizado en el laboratorio y la concentración de catalizadores comerciales a emplear en la suspensión. En una primera instancia, se procedió a recubrir el soporte con el sol-gel obtenido en la síntesis del catalizador TiO₂. Esta es una práctica muy habitual [50, 180-182], que finaliza con la calcinación de la película para lograr la cristalización de la fase amorfa. La temperatura de calcinación está limitada por la resistencia térmica del material soporte. Además, suele aplicarse un

rango de temperaturas para obtener catalizadores con diferentes proporciones de fases cristalinas. Para este fin, fue necesario emplear un soporte de cuarzo que permitiese calcinar a altas temperaturas, en concreto a 750°C, debido a que a esa temperatura se obtuvo para el catalizador sintetizado en el laboratorio, una proporción de anatasa/rutilo óptima para la fotoxidación de compuestos fenólicos [183]. La alta viscosidad del solgel, permitió obtener una película homogénea con solo 5 ciclos (inmersión/emersión). Sin embargo, antes de efectuar la calcinación de la película, se observó una descamación de la película, lo que finalmente provocó el desprendimiento de la misma. Dicho fenómeno puede observarse en la Figura 49.



Figura 49: Recubrimiento del soporte con el sol-gel.

A la vista de estos resultados, se procedió a realizar el recubrimiento del soporte empleando directamente el material en polvo, tanto para las muestras del catalizador sintetizado en el laboratorio, como para las del comercial P25. Los primeros ensayos se realizaron con 10 g·L⁻¹ de catalizador empleando etanol como dispersante. Sin embargo, como ya se ha comentado en el apartado 2.2.3, el catalizador TiO₂ presentó una mayor velocidad de sedimentación, lo que hizo necesario utilizar un valor de concentración más elevado para dicho catalizador (16 g·L⁻¹). A dicha concentración se observaron imperfecciones en la película de P25 a modo de agregados, los cuales eran visibles macroscópicamente. Estas imperfecciones, no fueron observadas al emplear la suspensión de 10 g·L⁻¹. Algo similar fue encontrado por R. Molina et al. [52]. Los autores observaron mayor presencia de agregados al emplear una suspensión más concentrada de geotita en la elaboración de los recubrimientos. Probablemente, esto se

debe a que al aumentar la cantidad de partículas en la suspensión y mantener el mismo espacio (mismo volumen de probeta, empleada para contener la suspensión), estás partículas se agregan más. Finalmente, se estableció una suspensión de 10 g·L⁻¹ para los catalizadores comerciales y 16 g·L⁻¹ para el catalizador TiO₂.

4.3 ESTUDIO DEL NÚMERO ÓPTIMO DE CICLOS.

Se ha realizado un estudio sobre el número de ciclos óptimo para crear películas delgadas utilizando para ello el método *dip-coating*, atendiendo a dos factores importantes como son: obtener una alta actividad fotocatalítica y una gran estabilidad de las películas. Para esto último fue necesario medir la masa depositada y desprendida de catalizador antes y después de realizar un lavado exhaustivo del catalizador con agua destilada con intención de eliminar el excedente de catalizador.

Después de cada lavado se tomaron medidas de la turbidez, cuando el valor de la turbidez era igual o superior a la determinada para el agua destilada (0.65-1.5 NTU) se terminaba el proceso de lavado. Mediante el empleo de curvas de calibrado se obtenía una relación entre la turbidez y la concentración, lo que resulta muy útil para hallar la masa de catalizador desprendida.

4.3.1 Estabilidad de las películas con respecto al número de ciclos.

En la Figura 50, se muestra la evolución de la turbidez durante los 5 primeros lavados respecto al número de ciclos para los catalizadores Hombikat (HK), TiO₂ y P25. En ella se observa que a medida que aumenta el número de ciclos también lo hace la masa depositada para todos los catalizadores estudiados. Tras los sucesivos lavados con agua, la masa desprendida se reducía, ocurriendo los mayores desprendimientos durante los primeros lavados. Sin embargo, la cantidad de catalizador desprendida no fue igual para todos los catalizadores.



Figura 50: Masa depositada con respecto al número de ciclos de recubrimiento para los catalizadores: a) HK, b) TiO_2 y c) P25 y evolución de la turbidez con el número de lavados respecto al número de ciclos de recubrimiento para los catalizadores: d) HK, e) TiO_2 y f) P25).

En el caso del P25, la masa depositada para ciclos menores de 80 fue despreciable, por lo que el estudio se llevó a cabo a 80 y 100 ciclos para este catalizador en particular. Las cantidades que se desprenden en los sucesivos lavados para el P25 son pequeñas excepto para el primer lavado a 100 ciclos. Un comportamiento similar presentó el HK, esto puede indicar que las películas obtenidas con estos catalizadores

presentan mayor estabilidad. En cambio, para el caso del TiO_2 , presentó los valores más altos de turbidez lo que indica mayores desprendimientos y menor estabilidad.

4.3.2 Fotoactividad de las películas con respecto al número de ciclos.

La determinación de la fotoactividad de las películas, se realizó empleando el PHL como molécula de referencia, seleccionado tanto por su amplio uso en fotocatálisis, como por su simplicidad. Antes de llevar a cabo las cinéticas fotocatalíticas con PHL se realizaron experimentos preliminares de fotólisis y de adsorción a la concentración de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PHL. En los experimentos no se observó descomposición por la incidencia directa de luz UV y la adsorción del PHL en los fotocatalizadores estudiados fue cuantitativamente insignificante. Estableciendo así un margen de tiempo de 10 min. de adsorción en oscuridad para todos los catalizadores.

En la Figura 51, se muestra la evaluación de la actividad de los fotocatalizadores inmovilizados para la eliminación de 10 mg \cdot L⁻¹ de PHL a varios ciclos para los catalizadores TiO₂, P25 y HK. En ella se puede observar que a medida que se aumenta el número de ciclos aumenta la masa depositada y con ella la eliminación de PHL. Estos resultados contradicen lo que hasta ahora se ha encontrado en la bibliografía [49, 52], donde la actividad fotocatalítica del TiO₂ disminuye con el incremento de las capas de catalizador (número de ciclos). Esto se debe a que los incrementos en el espesor de las películas, implican una lógica disminución en el valor de la transmitancia, debido a que la luz debe penetrar en todas las capas del catalizador para alcanzar la interfase donde interactúan la capa más externa del catalizador que es la que está en contacto con la disolución que contiene al contaminante [184]. Una disminución de la transmitancia implica, como es lógico, una diminución en el valor de la eficiencia de la fotoxidación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, en este caso, debido a la configuración de nuestro fotorreactor, donde la disposición de las lámparas es externa, la transmitancia no es una magnitud central, por lo que no juega ningún papel significativo durante el proceso fotocatalítico. En resumen, la luz incide sobre las paredes del fotorreactor desde el exterior, y no desde el interior, como en el caso de la referencia citada. Esta disposición, además, presenta la ventaja de simular la situación de una planta fotocatalítica solar a escala de laboratorio, por lo que las etapas de posterior escalado pudieran ser más asequibles desde el punto de vista del cálculo.



Figura 51: Valores de la constante de velocidad aparente de la fotodegradación de PHL frente al número de ciclos para: a) HK, b) TiO_2 y c) P25. Constante de velocidad aparente de la mineralización de PHL con respecto al número de ciclos para: d) HK, e) TiO_2 y f) P25.Concentración inicial: 10 mg·L⁻¹.

Como ya se había descrito anteriormente, la masa depositada aumenta con el número de ciclos para todos los fotocatalizadores. Para el caso del HK, la constante de velocidad aparente de eliminación (k_{app}) se incrementa en los primeros ciclos (20-40 ciclos) y a partir de los 40 ciclos comienza a decaer manteniéndose constante hasta los 100 ciclos. Un patrón similar se observó en la constante de velocidad aparente de mineralización (k_{TOC}) . Encontrándose a 60 ciclos el número de recubrimientos óptimo

para este catalizador. Este hecho, no se debe a una pérdida de catalizador producida durante los lavados con agua desionizada, ya que como se puede observar en la Figura 50 (a), la masa desprendida al final de los lavados fue despreciable. Ni tampoco se observó desprendimientos de catalizador durante la reacción, ya que la turbidez medida después de la reacción de fotocatalítica del PHL se mantuvo por debajo de la 1.5 NTU. Este fenómeno, se puede atribuir a un aumento del tamaño promedio de los agregados, al incrementar el número de capas de catalizador, que puede observarse en la Figura 52, donde se aprecia que, a un mismo número de recubrimientos (60 ciclos), la agregación de partículas de catalizador fue mayor al usar el fotocatalizador HK comparado con el TiO₂.



Figura 52: Imágenes SEM de las películas a 60 ciclos de recubrimientos de los fotocatalizadores: a) TiO_2 y b) HK.

En las Figura 51(b) y Figura 51(e), se muestra, sobre todo durante los primeros ciclos (20-40 ciclos), que la actividad fotocatalítica del TiO₂ es escasa, a pesar de que se incrementa la masa depositada. A partir de los 60 ciclos, aumenta la actividad y se mantiene constante hasta los 80 ciclos. El mayor valor de k_{TOC} para el TiO₂ se encontró entre los 60-80 ciclos. Para ciclos mayores a 80, este catalizador presentó problemas de estabilidad impidiendo su reproducibilidad, probablemente debido a que las partículas depositadas de este catalizador fueron más voluminosas, provocando, para estos depósitos, un exceso de masa de las capas. Esto fija a 80 ciclos el ciclo óptimo para este fotocatalizador.

En el caso del P25 (Figura 51(c) y Figura 51(f)), no se observaron diferencias significativas entre los valores de las constantes aparentes k_{app} y k_{TOC} para los ciclos

estudiados (80 y 100 ciclos), lo que indica que el número de ciclos óptimo para este catalizador se puede fijar en 80 ciclos. Finalmente, comparando las actividades entre catalizadores se encuentra que sigue el orden decreciente para los 80 ciclos: $TiO_2 > P25 > HK$. La mayor eficiencia del TiO_2 en la fotodegradación del PHL con respecto a los catalizadores comerciales P25 y HK ya se había publicado en trabajos anteriores [31]. Los autores argumentaron la mayor actividad fotocatalítica de este catalizador (TiO_2) con respecto al P25 por las siguientes razones:

- a) Una mayor generación de grupos hidroxilos aislados debido a los procesos de adsorción disociativa por parte de las moléculas de agua, lo que da lugar a la formación de vacantes de oxígeno superficiales.
- b) Una tasa mayor de producción de H₂O₂, lo que podría beneficiar también una mayor producción de [•]OH y, por tanto, la fotodegradación del PHL.
- c) Un tamaño promedio de partícula mayor que evita la recombinación electrónhueco, así como un valor más bajo de band-gap (2.96eV).

En el caso del HK su menor eficiencia fotocatalítica para el PHL, se debe a la propia naturaleza del sustrato fenólico, el cual no precisa de una adsorción previa para fotodegradarse, por lo que catalizadores como el HK, que presenta un valor del área superficial elevado, no contribuye a una mejora de la degradación de este tipo de sustratos. Además, para aquellos catalizadores con valores más pequeños de área superficial, presentan una mejor cristalinidad, menos defectos y consecuentemente mayor tiempo de vida para el par electrón-hueco sin recombinarse, y recíprocamente, para aquellos con mayor área superficial [185].

4.4 SISTEMA EN SUSPENSIÓN FRENTE AL SISTEMA INMOVILIZADO.

Se ha comparado el sistema en suspensión con el sistema inmovilizado para el P25 variando la carga de contaminante (Figura 53). Los experimentos se han realizado a pH 5 y la duración del tratamiento ha sido de 2 h. La cantidad de catalizador P25 depositado sobre el soporte fue de 55 mg. Esta misma cantidad de P25 fue empleada para los estudios en el sistema en suspensión. De esta manera se puede cuantificar cual es la perdida de eficiencia al inmovilizar el catalizador. Concluyéndose que, para una misma cantidad de catalizador, la eficiencia fotocatalítica con el catalizador inmovilizado fue 3.5 veces menor que la encontrada en el sistema en suspensión para

una concentración de 10 mg·L⁻¹ de PHL. Al incrementar la concentración de PHL hasta el doble (20 mg·L⁻¹) esta diferencia se incrementa hasta 4 veces. Esto es debido a que el desaprovechamiento de la masa de catalizador al soportarlo, supone una disminución de la superficie capaz de producir especies reactivas (radicales) que den lugar a la eliminación de PHL.



Figura 53: Valores de la constante aparente de velocidad y porcentaje de mineralización para el P25 en sistema en suspensión e inmovilizado a diferentes concentraciones de PHL. Concentraciones iniciales: 10, 20 y 50 mg·L⁻¹.

Estas diferencias se hacen menos notables para los ensayos con concentraciones mayores (50 mg·L⁻¹), donde ambos sistemas se encuentran en condiciones similares, es decir, la cantidad de catalizador en ambos sistemas (inmovilizado y suspensión), no es suficiente para eliminar 50 mg·L⁻¹ de PHL. Sin embargo, el porcentaje de mineralización fue tres veces mayor en el sistema en suspensión que en el sistema inmovilizado. Por otro lado, son muchas las ventajas de utilizar el catalizador soportado a pesar de la perdida de superficie reactiva, como son la reducción de los costes de filtración, eliminar la etapa de decantación para separar los lodos (TiO₂) del agua clarificada y como se verá en el aparatado siguiente la reutilización de catalizador sin pérdida de catalizador ni de su eficiencia.
4.5 VIDA ÚTIL DE LA PELÍCULA.

Se han realizado 20 ciclos de reutilización sobre dos de las películas que se han comportado de forma más eficiente sobre la eliminación de PHL (TiO₂ y P25). En la Figura 54, se muestran los valores de las constantes de velocidad aparente y el porcentaje de mineralización de las reutilizaciones en la eliminación de 10 mg·L⁻¹ de PHL, para ambas películas (las dos, con un proceso de deposición del fotocatalizador de 80 ciclos).



Figura 54: Reutilizaciones de las películas obtenidas con P25 y TiO₂ (80 ciclos).

En la Figura 54, se observa que la actividad del P25 comparado con el TiO₂ es inferior durante los 8-10 primeros ciclos de reutilización, a partir de ahí los valores de la constante aparente de velocidad para ambos catalizadores son equiparables. La ligera disminución en la actividad del TiO₂ no se debe a una pérdida de la masa depositada durante los ciclos, ya que la turbidez ha sido medida antes y después de cada ciclo y nunca superó el valor umbral de 1.50 NTU. Esta disminución puede deberse a una acumulación de intermedios sobre la superficie del catalizador, de hecho, se necesitaron ensayos fotocatalíticos de mayor duración, llegando incluso hasta las 4 h., para alcanzar los niveles más altos de mineralización en ambos catalizadores, frente a tan sólo las 2 h. de tratamiento que se requirieron para la eliminación completa del PHL. Estos resultados demuestran que las películas obtenidas por *dip-coating* son estables, reproducibles y mineralizan completamente al PHL, a valores de concentración bajos.

4.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS SOBRE LA ELIMINACIÓN DE IP Y DCF.

En los apartados anteriores se ha evaluado la fotodegradación de PHL (usada como molécula de referencia), en agua ultra pura (a pH 5) con los catalizadores TiO₂, P25 y HK, y con la intención de evaluar las mejores condiciones para los recubrimientos que se realizaron con la técnica *dip-coating*. En este sentido, se ha encontrado que las películas de TiO₂ son excelentes para tratar contaminantes en baja concentración. Por esta razón, los siguientes apartados de esta Memoria de Tesis Doctoral se dedicarán, en gran medida, al estudio de estos tres catalizadores en la degradación de otros dos contaminantes: IP y DCF, considerados como micro-contaminantes, dado que suelen aparecer disueltos en aguas naturales y residuales, en niveles muy bajos de concentración.

4.6.1 Estudios preliminares: fotólisis y adsorción.

La concentración empleada fue de 10 mg·L⁻¹ de IP y DCF a pH 5. Los resultados obtenidos de los ensayos de fotólisis fueron, respectivamente, un 32% y un 55% para el IP y el DCF en 2 h. de irradiación. La máxima adsorción para el IP y de DCF a 10 mg·L⁻¹ de concentración fue alcanzada a los 60 min., entre un 20% y un 5%, respectivamente, para todos los catalizadores estudiados, a pH 5, y en agua ultra pura. De esta forma, se ha considerado este tiempo de 60 min., como el óptimo para que se alcance el equilibrio entre adsorbente (TiO₂) y adsorbato (contaminantes) en oscuridad.

4.6.2 Fotodegradación de DCF.

Se ha estudiado la fotodegradación del DCF en agua milliQ a pH natural (\approx 5) con el catalizador inmovilizado en un soporte de vidrio con idénticas condiciones a las descritas en el apartado 2.3.1.

En la Figura 55, se muestran las k_{app} de la foto-degradación del DCF a 10 mg·L⁻¹ usando el TiO₂ sintetizado en nuestro laboratorio y los catalizadores comerciales P25 y HK con respecto al número de usos. La degradación fotocatalítica del DCF parece seguir una cinética de pseudo primer orden y, por lo tanto, las constantes de velocidad de reacción aparentes se determinaron a partir de la pendiente obtenida tras

ajustar a una recta las gráficas $\ln \left[\frac{C}{C_0} \right]$ con respecto al tiempo de reacción. En esa gráfica se observa que la tasa de degradación sigue el orden decreciente: P25 > HK \approx TiO₂. En la Figura 55, puede observarse que los valores de las k_{app} se mantuvieron prácticamente constantes para todos los catalizadores en las primeras 5 reutilizaciones. Esto indica, que el empleo de catalizadores inmovilizados es efectivo para obtener una alta eliminación de concentraciones bajas de DCF. La mayor tasa de degradación en el P25 con respecto al TiO₂ podría sugerir que una mayor área superficial puede beneficiar la degradación de DCF. Sin embargo, no se observaron diferencias en la capacidad de adsorción, ni siquiera al emplear el catalizador HK, cuya área superficial es de 250 $m^2 \cdot g^{-1}$. Las diferencias entre catalizadores pueden atribuirse a la composición de fases cristalinas como argumenta Achilleos A. et al. [9], en cuyo trabajo se probaron varios catalizadores con diferentes fases, entre ellos: (20% Anatasa/80% Rutilo) P25, (100% A) HK y (100% R) Tronox (TR) en la fotoxidación del DFC. En dicho trabajo encontraron que las muestras con 100% de fase anatasa fueron más activas fotocatalíticamente que las muestras 100% de fase rutilo. Los autores atribuyeron este resultado a varias razones: (1) La diferente posición de la banda de conducción (más positiva para el rutilo), (2) La mayor velocidad de recombinación del par electrón / hueco en la fase de rutilo, y (3) La mayor capacidad de la anatasa para adsorber oxígeno debido a la mayor densidad de grupos hidroxilo superficiales.



Figura 55: Valores de la constante aparente de velocidad para la fotodegradación de $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DCF, a pH 5 en función del número de usos con los catalizadores TiO₂, P25 y HK.

CAPITULO 4

Los autores encontraron que el catalizador más fotoactivo fue el P25, seguido del HK. Sin embargo, esta hipótesis no explica cuál es la razón que subyace en el hecho de que, si los catalizadores TiO₂ y P25 tienen similar composición de fases, por qué difieren en sus resultados fotocatalíticos. La superioridad del P25 con respecto al TiO₂ en la eliminación de DCF puede deberse a la naturaleza de los subproductos originados durante la reacción (apartado 3.7.2), los cuales, como la HQ, se oxidan en los h⁺ del catalizador, lo que puede disminuir la generación de radicales [•]OH por la fotoxidación de moléculas de agua en ellos, lo que conlleva menor tasa de eliminación de DCF. Esto será menos notorio para aquellos catalizadores con mayor área superficial (P25 y HK) al disponer de mayor número de sitios activos donde pueden interactuar los intermedios, lo que además supondrá mejores porcentajes de mineralización (Tabla 8).

Tabla 8: Porcentajes de mineralización de DCF a las 2h usando los catalizadores TiO₂, P25 y HK.

Ciclos	TiO ₂	P25	НК
1	70.39	76.60	83.12
2	76.24	83.36	83.08
3	75.55	81.4	85.30
4	70.04	82.59	81.52
5	74.11	74.70	73.83

4.6.3 Fotodegradación de IP.

En la Figura 56, se muestra las k_{app} de la foto-degradación del IP a 10 mg·L⁻¹ usando el TiO₂ sintetizado en laboratorio y los catalizadores comerciales P25 y HK con respecto al número de usos. La degradación fotocatalítica del IP sigue una cinética de pseudo primer orden y, por lo tanto, las constantes de velocidad de reacción aparentes se determinaron, también, a partir de la pendiente obtenida de la gráfica $\ln \left[\frac{C}{C_0} \right]$ con respecto al tiempo de reacción.



Figura 56: Contante de velocidad aparente de la fotodegradación de IP a $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5 con respecto al número de usos con los catalizadores TiO₂, P25 y HK.

En dicha Figura, se observa que no existen diferencias significativas entre los valores de las k_{app} de los catalizadores, aunque la k_{app} encontrada en el P25 fue ligeramente superior al resto. Además, tampoco se observaron cambios durante los ciclos de reutilización de las películas, manteniéndose los valores de las k_{app} , prácticamente constantes, al igual que los porcentajes de mineralización (Tabla 9). Tanto los valores k_{app} como los porcentajes de mineralización en la fotodegradación del IP, fueron mucho menores cuando se comparan con los encontrados para el ensayo con DCF (Figura 55 y Tabla 8). Esto significa que el IP es una molécula mucho más recalcitrante que el DCF y por tanto más difícil de eliminar por un tratamiento fotocatalítico.

125

Tabla 9	Porcentajes	de	mineralización	del	IP	a	las	2h	usando	los	catalizadores	TiO_2 ,
Р25 у Н	K.											

Ciclos	TiO ₂	P25	НК
1	48.79	34.45	52.28
2	45.23	42.28	39.06
3	55.48	57.44	36.13
4	41.67	43.31	31.47
5	45.51	46.82	38.17

4.7 TOXICIDAD.

La determinación de la toxicidad es un parámetro clave para completar la medida de la eficiencia de un tratamiento fotocatalítico. En este apartado, se evalúa si las películas de TiO_2 son eficientes tanto fotocatalíticamente como en la destoxificación del agua. Los análisis de toxicidad que se han realizado en este Trabajo de Tesis Doctoral se han llevado a cabo mediante el empleo de la bacteria marina *Vibrio fischeri*.

4.7.1 Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del PHL.

Los resultados del estudio de toxicidad en la fotodegradación de PHL se muestran en Tabla 10. En ella se denota como B a una disolución de PHL con una concentración de 10 mg·L⁻¹, que representa el blanco inicial, que es inocuo para las bacterias *Vibrio fischeri*. El tiempo de adsorción se denotó como 0, y tal como se puede observar en la Tabla 10, el valor del porcentaje de inhibición se mantuvo invariable. A los 30 min. de iniciar la irradiación se puede observar un aumento de la toxicidad en todos los catalizadores, siendo los porcentajes de inhibición más altos para los catalizadores comerciales (P25 y HK). Esto sugiere que en los primeros 30 min. de reacción aparecen los intermedios del PHL y que éstos son más tóxicos que el propio compuesto parental, como la HQ y el catecol.

Tiempo	TiO ₂	P25	HK
	%INH	%INH	%INH
В	0	0	0
0	0	0	0
30	36.09	72.69	89.86
60	10.87	26.98	66.52
120	0	0	15.46
180	0	0	0

Tabla 10: Resultados de toxicidad de las muestras de reacción en la fotodegradación

 del DCF mediante Vibrio fischeri (%INH; porcentaje de inhibición).

Es importante en este punto aclarar que un porcentaje de inhibición igual a 11 o inferior, se considera atóxico para las bacterias *Vibrio fischeri*. Con el avance de la reacción, las muestras empiezan a ser cada vez menos tóxicas para la bacteria *Vibrio fischeri*, indicando la mineralización de los subproductos, a medida que avanza el tiempo. Sin embargo, los tiempos de destoxificación son diferentes entre catalizadores alcanzándose la inocuidad de las muestras a 60 min., 120 min. y 180 min. para los catalizadores TiO₂, P25 y HK, respectivamente. Los resultados de toxicidad coinciden con los resultados de la cinética (Figura 51) en la oxidación fotocatalítica del PHL, donde el catalizador sintetizado en el laboratorio presentó los mejores resultados.

4.7.2 Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del DCF.

Los resultados del estudio de toxicidad en la fotodegradación de DCF se muestran en Tabla 11. En ella, se puede observar que 10 mg·L⁻¹ de DCF, denotado como B, es altamente toxico para las bacterias *Vibrio fischeri*. El tiempo de adsorción (tiempo 0), que, como se había mencionado anteriormente, tiene una duración de 60 min., no supuso una modificación en el valor de la toxicidad inicial (B), lo que hubiera sucedido si la concentración de DCF se hubiera modificado tras el tiempo de adsorción. A pesar de que los porcentajes de mineralización de todos los catalizadores fueron similares (Tabla 8), la destoxificación de las muestras se produce en tiempos diferentes, siendo de 60 min. cuando se usa P25 como fotocatalizador, 120 min. cuando se usa HK y 180. min para el TiO₂. **Tabla 11:** Resultados de toxicidad de las muestras de reacción en la fotodegradación

 del DCF mediante *Vibrio fischeri* (%INH; porcentaje de inhibición).

Tiempo	TiO ₂	P25	НК
	%INH	%INH	%INH
В	69.96	81.95	74.81
0	67.99	81.65	78.05
30	75.55	76.24	80.77
60	49.42	11.74	57.04
120	38.40	0	0
180	15.33	0	0

4.7.3 Toxicidad en los ensayos fotocatalíticos del IP.

La Tabla 12, muestra los resultados de toxicidad de los ensayos fotocatalíticos del IP con los catalizadores TiO₂, P25 y HK. Se puede observar que, a partir de los 60 min., la muestra deja de ser toxica para las bacterias Vibrio fischeri, cuando se usa el catalizador sintetizado en el laboratorio. En cambio, cuando se usan los catalizadores comerciales la destoxificación se produce a tiempos más prolongados, en concreto a los 120 y 180 min. para los catalizadores P25 y HK, respectivamente. Relacionando los resultados de toxicidad con los resultados de porcentaje de mineralización (Tabla 9). Se puede concluir que, probablemente, los intermedios de reacción no se adsorben sobre los catalizadores comerciales (P25 y HK) en comparación con el fotocatalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂). Este catalizador, tal y como se comentó anteriormente, genera más vacantes de oxígeno y grupos hidroxilos, lo que puede facilitar la adsorción de los intermedios aminoaromáticos del IP, que se detectaron en el apartado 3.7.3. Los valores obtenidos en el tiempo de adsorción (tiempo 0) resultaron iguales que los obtenidos en la muestra blanco (B) la cual corresponde a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de IP. Esto implica que la variación de la concentración del IP en el medio debido a la adsorción sobre el TiO₂, no alteró el valor del porcentaje de inhibición.

Tiempo	TiO ₂	P25	HK
	%INH	%INH	%INH
В	14.824	18.43	18.43
0	14.451	18.47	17.78
30	16.12	44.04	25.46
60	12.6	30.88	35.63
120	10.7	15.3	28.71
180	0	0	0

Tabla 12: Resultados de toxicidad de las muestras de reacción en la fotodegradación

 del IP mediante *Vibrio fischeri* (%INH; porcentaje de inhibición)

4.8 EFECTO DE LA MATRIZ DEL AGUA EN LA FOTODEGRADACIÓN DE PHL, DCF E IP.

En este estudio, se emplearon muestras de aguas procedentes de dos plantas depuradoras ubicadas en diferentes puntos de la Isla de Gran Canaria (Islas Canarias, España), identificadas como: EDAR 1, la localizada cerca de una zona de cultivos; y EDAR 2, la ubicada dentro de una zona urbana. La composición fisicoquímica de ambas muestras de agua fue determinada por cromatografía iónica, medidas de pH y análisis de carbono orgánico total (TOC) e inorgánico (IC), tales características se resumen en Tabla 13. Los valores representan el promedio de varias muestras analizadas de cada una de las EDARs, y también se indica la desviación estándar.

Tabla 13: Composición fisicoquímica de las muestras de agua procedentes de las EDAR 1 y EDAR 2 (Las concentraciones están expresadas en $mg \cdot L^{-1}$).

	EDAR 1	EDAR 2
Cľ	96 ± 1.73	285 ± 7.52
SO ₄	56 ± 0.93	75 ± 1.29
NO ₃	$258\ \pm 4.80$	35 ± 2.55
Na^+	56 ± 0.13	155 ± 9.41
\mathbf{K}^+	12 ± 0.65	48 ± 1.64
Ca ²⁺	15 ± 0.16	74 ± 0.37

Evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimiento en sistemas líquidos

	EDAR 1	EDAR 2
Mg^{2+}	0	0
PO ₄ ³⁻	28 ± 4	14 ± 0.17
HCO ₃ -	1150 ± 20.3	203 ± 6.32
pН	4 ± 0.06	8 ± 0.10
TOC ₀	13 ± 0.25	8 ± 0.32
IC ₀	230 ± 8.05	40 ± 1.55

Las composiciones de ambas muestras, son muy diferentes entre sí, encontrándose que la mayor cantidad de iones nitratos, carbono inorgánico, que se refleja, también, en una elevada concentración de iones bicarbonato, se presenta en la muestra de la EDAR 1, además, de tener carácter ácido con un valor de pH de aproximadamente 4. Esta mayor cantidad de iones nitrato puede ser consecuencia de la presencia de fertilizantes disueltos en estas aguas, debido posiblemente a la cercanía a zonas de cultivo en la localización de la EDAR 1. En los estudios fotocatalíticos, se ha tenido en cuenta la cantidad carbono orgánico total inicial de ambas muestras de agua, cuyo valor se encuentra comprendido entre 8-13 ppm (TOC₀). La naturaleza de los compuestos orgánicos que originan el TOC₀ no fue determinada, sin embargo, sus orígenes pueden ser muy diversos dependiendo de la ubicación de las EDARs, como fármacos, productos derivados del cuidado personal, pesticidas, herbicidas, etc.

Además, se realizaron estudios de fotólisis con una lámpara UVA de ambas muestras de agua, eliminándose tras 6 h. de irradiación, el 82% del contenido en carbono orgánico total para la muestra de la EDAR 1 y el 33% en el caso de la muestra de la EDAR 2. Estos resultados indican que la materia orgánica detectada en la muestra de agua de la EDAR 1, es susceptible de ser degradada, mientras que la encontrada en la EDAR 2 lo es también, pero en menor medida.

En la Figura 57, se muestran los perfiles de concentración y porcentajes de mineralización obtenidos en varios reúsos de la película, con el catalizador sintetizado en el laboratorio TiO₂, usando el agua procedente de la EDAR 1 como matriz con una concentración de 10 mg·L⁻¹ de PHL, a pH natural (\approx 4). En ella, se puede observar que, el efecto de los iones presentes en el agua, inhiben el proceso fotocatalítico. Muchos iones como Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ NO₃⁻, HCO₃⁻, ampliamente presentes en las aguas

naturales, en las aguas procedentes de la agricultura y en las aguas residuales industriales, tienen influencias importantes sobre la oxidación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos. Aunque los resultados encontrados en la literatura son diferentes y hasta contradictorios, existe un consenso general que apunta a que estos aniones afectan a la adsorción de las especies contaminantes, además de actuar como eliminadores de radicales hidroxilo [175]. Especialmente los iones bicarbonatos y carbonatos que pueden inhibir el proceso fotocatalítico, lo cual queda reflejado en los experimentos realizados con las muestras de agua procedente de la EDAR 1 (Figura 57).

La Figura 57, muestra los resultados obtenidos tras utilizar como matriz el agua EDAR 1 sin descarbonatar (cruda) y el agua EDAR 1 descarbonatada y esta última utilizada en varios usos del catalizador. La descarbonatación consistió en someter a la muestra de agua de la EDAR 1 a un proceso de sonicación durante 1 hora, de esta manera, todos los iones carbonatos y bicarbonatos se transforman en CO₂, liberándose finalmente a la atmosfera. Al realizar los ensayos fotocatalíticos, se observó un incremento tanto en la fotodegradación del PHL como en su porcentaje de mineralización. En este último caso, la mineralización alcanzó casi el triple con respecto a la muestra sin descarbonatar.



Figura 57: a) Perfiles de concentración en la fotodegradación de 10 mg \cdot L⁻¹ de PHL y b) Porcentajes de mineralización, usando agua procedente de la EDAR 1 sin descarbonatar (cruda) y EDAR 1 descarbonatada y TiO₂ como fotocatalizador en varias reutilizaciones.

Estos resultados demuestran que la alta concentración de iones HCO_3^- en el medio provoca una fuerte inhibición en el proceso fotocatalítico, debido a una fuerte adsorción en la superficie del TiO₂ y a la captura de radicales hidroxilos para producir $CO_3^{\bullet-}$, que es un radical mucho menos reactivo (Ec.26)[186].

$$HCO_3^++HO^{\bullet}\rightarrow CO_3^{\bullet^-}+H_2O$$
 Ec.26

La actuación de los iones HCO₃⁻ como sumidero de radicales [•]OH, es crucial en la fotodegradación del PHL, ya que el mecanismo de degradación del PHL transcurre por la vía del ataque de los radicales [•]OH [149], por ello no es de extrañar que en presencia de una alta concentración de iones HCO₃⁻ en el medio, se produzca una fuerte disminución en la tasa de eliminación del PHL. La fuerte adsorción de los iones bicarbonatos, se debe a la propia naturaleza del catalizador. Cualquier variación en el valor de pH de operación afecta al punto de carga cero del TiO₂ (PZC). De tal modo, que cuando el valor de pH es inferior al PZC (TiO₂), la densidad de carga superficial del catalizador tiene, predominantemente, carga neta positiva. Esto puede incrementar la adsorción sobre la superficie del TiO₂ de las especies aniónicas existentes en el medio. En cambio, a valores de pH > PZC (TiO₂), la superficie del catalizador tendrá una densidad de carga neta, predominantemente, negativa, repeliendo a las especies aniónicas [37]. En las condiciones de trabajo (pH 4, EDAR 1), las especies aniónicas y en especial los iones HCO₃⁻ se adsorberán fuertemente sobre el catalizador impidiendo que los compuestos orgánicos accedan a los sitios activos del TiO₂.

Utilizando el agua descarbonatada como matriz, se realizaron cinco ciclos de reúsos de la película encontrándose que, en cada ciclo de reutilización, la eliminación fotocatalítica del PHL se incrementaba (Figura 57). Incluso al comparar el quinto ciclo con los resultados obtenidos en agua destilada (ausencia de iones), en las mismas condiciones, las diferencias en la actividad fueron mínimas, a pesar de la gran diferencia en la composición química de ambas matrices. Sin embargo, aunque también se observó un aumento progresivo en el porcentaje de mineralización con el incremento del número de usos, el porcentaje de mineralización en el quinto uso supuso el 70% usando la muestra de agua procedente de la EDAR 1 descarbonatada y un 98% en agua destilada, a las 2 h de tratamiento (Figura 57 (b)).

La mejora en la fotodegradación de PHL y la mineralización de sus intermedios, puede ser debido a la alta presencia de iones NO_3^- en el agua EDAR 1. Los iones nitrato absorben la luz solar en el rango UV y su fotólisis conduce a la formación de iones nitrito y radicales hidroxilos, que pueden oxidar, inespecíficamente, a la mayoría de compuestos orgánicos. Los iones nitrato absorben a $\lambda < 350$ nm, con un máximo a 302 nm ($\varepsilon_{302} = 7.2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Su fotólisis implica dos vías (Ec.27-29) [187].

$$NO_3^-+hv \rightarrow NO_2^-+OP^3PEc.27$$

 $NO_3^-+hv \rightarrow NO_2^0+O^{\bullet-}Ec.28$
 $O^{\bullet-}+H_2O \rightarrow HO^{\bullet}+OH^-Ec.29$

CAPITULO 4

Las oxidaciones se atribuyen generalmente a los radicales hidroxilos que son más reactivos que el oxígeno atómico. Los rendimientos cuánticos de formación de [•]OH en el rango de 305 a 313 nm son 0.9- $1.7 \cdot 10^{-2}$ (Ec.29), es decir, mucho más alto que el rendimiento cuántico de la vía del oxígeno (Ec.27) ($1.1 \cdot 10^{-3}$) [188]. Teniendo en cuenta lo anterior y las circunstancias en las que se realizó la fotodegradación de PHL (λ = 315-400 nm y a pH \approx 4) la desaparición de PHL se debe no solo al ataque de radicales [•]OH sino además al ataque de los radicales NO₂[•].

A pesar de los buenos resultados obtenidos usando las muestras de agua de la EDAR 1, como matriz de agua real en la degradación del PHL, se ha decidido prescindir de la misma, y continuar el resto de los estudios con las muestras procedentes de la EDAR 2. La razón de esta decisión se debe a que el valor del pH en las muestras de la EDAR 1, con un marcado carácter ácido, es inferior al límite legal de vertido para este parámetro fisicoquímico, al tiempo, que también el valor de la concentración de nitratos es muy superior a lo que se establece como límite, y que está señalado en el Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria (DECRETO 33/2015)[189].

4.8.1 Estudios preliminares: fotólisis y adsorción.

En los estudios fotocatalíticos usando las muestras de agua de la EDAR 2, se ha decidió trabajar empleando un valor de concentración más realista $(1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, ya que las concentraciones típicas de contaminantes emergentes en los efluentes se encuentran en el rango 0.1-20.0 µg·L⁻¹ y dicha concentración es lo suficientemente alta como para caracterizar la cinética, utilizando técnicas analíticas convencionales, y lo suficientemente baja como para simular las condiciones reales. En tales condiciones, se realizaron, primeramente, estudios de fotólisis en agua pura, a un valor de pH cercano al valor de la muestra en cuestión, 8, para el PHL, DCF e IP, donde la fotólisis supuso 0%, 78% y 55%, respectivamente. En esas condiciones, la adsorción de IP, DCF y PHL representó un 25%, 5% para el IP y DCF, respectivamente, e insignificante par el PHL, en ambos fotocatalizadores utilizados (TiO₂ y P25).

4.8.2 Oxidación fotocatalítica de PHL, IP y DCF usando muestras procedentes de la EDAR 2.

En la Figura 58, se muestran los valores de las contantes aparentes de velocidad de primer orden en la fotodegradación de 1 mg \cdot L⁻¹ de PHL, DCF e IP usando las muestras de la EDAR 2, para cinco reutilizaciones de los recubrimientos con los catalizadores TiO₂ y P25.

En la Figura 58, se puede observar una disminución de la actividad fotocatalítica de ambos catalizadores con el incremento de los reúsos. Esto es debido, tal y como se ha comentado anteriormente, al más que probable efecto negativo que supone, para la fotocatálisis, la presencia de iones bicarbonatos, los cuales actúan como secuestradores de radicales [•]OH. Esto queda demostrado con el sexto reúso, que fue realizado con la descarbonatación previa del agua, lo que incrementó la actividad fotocatalítica de ambos catalizadores en los ensayos con PHL e IP siendo insignificante para el DCF.



Figura 58: Valores de las constantes aparentes de velocidad de primer orden en la fotodegradación de: a) PHL, b) DCF y c) IP. Fotocatalizadores: TiO_2 y P25

CAPITULO 4

Esta diminución de la actividad fotocatalítica en los catalizadores fue más acusada para el caso del catalizador comercial (P25), y en concreto, para el caso del PHL e IP, e insignificante para el DCF. Esto puede ser debido, como ya se ha comentado anteriormente, a la mayor producción de radicales [•]OH de este catalizador frente al P25, lo que beneficia la fotodegradación de estos contaminantes. Además, la escasa diferencia encontrada entre los catalizadores para el caso del DCF, probablemente se deba, a que, en tales condiciones, el DCF experimenta un 78% de fotólisis, por lo que el efecto de la fotocatálisis no es muy significativo en la contante de velocidad. En cambio, el PHL no sufrió fotólisis y en el caso del IP supuso un 55%.

Otro factor importante que se debe tener en cuenta, es cómo afecta la interacción de los iones a la capacidad de adsorción de los contaminantes sobre los fotocatalizadores. Muchas veces una reducción en la capacidad de adsorción implica una menor fotodegradación. Tanto para el DCF como para el PHL la adsorción tanto en agua pura como usando las muestras de la EDAR 2 fue insignificante. Pero en el caso del IP se ve reducida desde un 25% hasta un 15% cuando se usa la muestra de la EDAR 2, y en ambos fotocatalizadores.

Con el objetivo de comprender hasta qué punto la adsorción es un paso importante en la eliminación del IP, se ha llevado a cabo un estudio fotocatalítico con una mezcla binaria de ácido oxálico e IP a la misma concentración molar (0.048 mM). Se escogió el ácido oxálico por tratarse de un agente de sacrificio, lo que sin duda sugiere una alta afinidad por la superficie del TiO₂. De este modo, se pueden observar los cambios en la oxidación fotocatalítica del IP cuando el catalizador se encuentra parcialmente envenado, simulando el efecto que tiene la materia orgánica sobre la superficie del TiO₂ [177, 178]. El experimento se realizó con el catalizador en suspensión con una carga de $1g \cdot L^{-1}$ de TiO₂ en agua pura, y a un valor de pH de 3.5. Este valor de pH se eligió, como se explicará seguidamente, para garantizar que el ácido oxálico se adsorbiera. El IP es una molécula que no se disocia [158] por lo que no le afecta este cambio de pH del medio. Sin embargo, el ácido oxálico se encuentra en su forma disociada a pH 3.5 como HC₂O₄⁻ (oxalato ácido) [190], en tales condiciones se favorece la adsorción del ácido oxálico sobre el TiO₂. Cuando el valor del pH de trabajo es inferior al PZC (TiO₂), la superficie del catalizador, presenta predominio de carga neta positiva en su superficie. Esto mejora la adsorción del $HC_2O_4^-$ sobre el TiO₂. La constante aparente de velocidad de fotodegradación y los porcentajes de mineralización y adsorción del IP en presencia o en ausencia de ácido oxálico se muestran en la Figura 59.



Figura 59: Valores de las contantes aparentes de velocidad de primer orden en la fotodegradación de IP (0.048 mM) y porcentaje de mineralización y adsorción usando $1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ del catalizador TiO₂ a pH 3.5.

En la Figura 59, se observa una disminución tanto en la eliminación como la degradación del IP, debido a la fuerte adsorción del ácido oxálico lo que redujo la adsorción desde un 20% a un 5%. Estos resultados indican que el IP necesita adsorberse previamente sobre la superficie del catalizador para degradarse. Esta fuerte disminución de la adsorción del IP se debe a que ambas sustancias compiten por el mismo tipo de sitios activos en la superficie de TiO₂. Thomas et al. [191] han obtenido resultados similares empleando una mezcla binaria de IP y ácido salicílico, donde se observó una fuerte inhibición en la degradación del IP causada por la fuerte adsorción del ácido salicílico sobre TiO₂. En nuestro caso, aunque se reduce la actividad fotocatalítica no se inhibe el proceso en su totalidad, lo que apunta a que tanto la vía directa (huecos) como la indirecta ([•]OH) tienen lugar en la fotodegradación del IP.

El efecto de las diferentes especies disueltas (sales y materia orgánica) en el agua influye de forma diferente en función de la naturaleza del contaminante. En la Figura 60, se muestra cómo afecta la presencia de los ácidos húmicos (HA) (en representación de la materia orgánica) [192] y los iones bicarbonatos en la oxidación fotocatalítica del PHL, DCF e IP. En el estudio se han realizado dos blancos: uno con los HA y otro con los iones bicarbonatos, a la misma concentración que las detectadas para el carbono orgánico y los iones bicarbonatos, en la muestra procedente de la EDAR 2. Los blancos se ajustaron a un valor de pH próximo a 8, que es similar al medido directamente en la muestra de la EDAR 2. En la Figura 60, se observa que la reducción del valor k_{app} en la muestra de la EDAR 2 descarbonatada (sin HCO₃⁻) con respecto al valor de la k_{app} en agua destilada, es similar a los valores de las k_{app} obtenidas en los dos blancos (bicarbonatos y HA) en la oxidación fotocatalítica del IP. Sin embargo, para los casos del PHL y el DCF, es diferente, obteniéndose una reducción más notable de los valores de las k_{app} al usar las muestras de la EDAR 2, o éstas, tras someterlas al tratamiento de descarbonatación, que las obtenidas en los blancos.

La diferencia entre los tres contaminantes radica en que la oxidación fotocatalítica del IP depende fuertemente de la previa adsorción del IP sobre el TiO_2 , lo que se reduce en presencia de iones y de materia orgánica.



Figura 60: Efecto de los iones bicarbonatos y materia orgánica en la oxidación fotocatalítica del PHL, DCF e IP usando TiO_2 como catalizador.

En el caso del DCF y el PHL, la presencia únicamente de los iones bicarbonatos o del HA no es suficiente para reducir la oxidación fotocatalítica de estos contaminantes. En cambio, sí lo es, en presencia de concentración elevadas de sales (EDAR 2 o EDAR 2 sin HCO₃⁻). Otra información importante que nos proporciona este estudio, es que los HA se eliminaron por completo tanto en presencia de PHL como de DCF, (no en presencia de IP), lo que podría sugerir que, por sí solos este tipo de ácidos, no suponen un impedimento para los compuestos que no necesitan adsorberse previamente sobre el fotocatalizador para eliminarse.



Figura 61: Muestra del blanco con ácidos húmicos antes de la reacción (izquierda) y después de la reacción (derecha).

Además, si se observan los resultados obtenidos en el blanco con iones bicarbonatos, se ve que disminuyen los valores de k_{app} siguiendo el orden IP > PHL > DCF. Esto se debe a que en el caso del DCF, la molécula de contaminante experimenta una reacción de fotólisis significativa, como ya se había mencionado anteriormente, que se puede estimar en torno al 78% por lo que la presencia de iones bicarbonatos no afecta significativamente a su eliminación. En cambio, en el caso del PHL, que no sufre fotólisis, se observa que la eliminación de radicales [•]OH capturados por los iones bicarbonatos, provocan una reducción de su tasa de eliminación. En el caso del IP, a pesar de experimentar un 55% de fotólisis la más que probable adsorción preferencial de los iones bicarbonatos, con respecto al IP sobre el TiO₂, disminuye notablemente su eliminación. De esto último puede deducirse, que aquellos compuestos que dependan de su adsorción previa sobre el catalizador (IP), o cuya vía de eliminación sea preferentemente radicalaria (PHL), se verán fuertemente afectados por la presencia de iones bicarbonatos y no tanto, por aquellos que pudiesen experimentar una reacción fotoquímica directa significativa (fotólisis del DCF).

4.9 EFECTO DE LOS METALES.

El efecto de los metales al soportar los catalizadores fotodepositados puede diferir de lo encontrado cuando los catalizadores están en suspensión (apartados 3.6 y 3.7.2), debido a que no se produce dispersión de la luz, a la menor agregación de partículas de TiO_2 al depositarlo, y/o la menor área superficial expuesta de catalizador. En este apartado, se detalla el estudio del efecto de los depósitos metálicos sobre el catalizador sintetizado en el laboratorio TiO_2 inmovilizado sobre un soporte, para la eliminación fotocatalítica del PHL, IP y DCF. Como se vio en el capítulo 3, la carga de metal óptima se encontró al 1% en peso para la plata, paladio y platino. Los estudios en esta sección se realizaron con Ag y Pd al 1% de carga de metal.

4.9.1 Estudios preliminares: fotólisis y adsorción.

Los estudios de fotólisis sobre disoluciones acuosas de 10 mg·L⁻¹ de PHL, IP y DCF se mostraron en el apartado 4.6.1. En cambio, para la concentración de 70 mg·L⁻¹ de DCF e IP, la fotólisis supuso un 55% para el DCF, siendo cuantitativamente poco o nada significativa para el IP. La máxima adsorción encontrada sobre disoluciones acuosas de 10 mg·L⁻¹ de PHL, IP y DCF fue, respectivamente, 0%, 20% y 5%, para todos los catalizadores estudiados (TiO₂, TiO₂-1%Ag y TiO₂-1%Pd), mientras que para las disoluciones acuosas con 70 mg·L⁻¹ de IP y DCF, la máxima adsorción fue de un 10% y un 5%, respectivamente, para todos los fotocatalizadores estudiados.

4.9.2 Oxidación fotocatalítica de PHL, IP y DCF usando películas de TiO₂-1%Ag y TiO₂-1%Pd.

En la Figura 62, se muestran las constantes de fotodegradación aparente (k_{app}) de los catalizadores inmovilizados para la fotodegradación de 10 mg·L⁻¹ de PHL, IP y DCF en agua ultra pura a pH 5. En ella se observa, un incremento en el actividad fotocatalítica del TiO₂ con la incorporación de metales, en la degradación de PHL (Figura 62(a)). La k_{app} y el porcentaje de mineralización para la degradación de PHL sigue el orden: TiO₂-1% Ag > TiO₂-1% Pd > TiO₂.

CAPITULO 4

Evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimiento en sistemas líquidos



Figura 62: Valores de las constantes aparentes de fotodegradación (barras marrones) y porcentaje de mineralización (barras naranjas) para 10 mg·L⁻¹ de los contaminantes: a) PHL. b) IP y c) DCF sódico usando los catalizadores inmovilizados (TiO₂, TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Ag).

El efecto positivo de las partículas metálicas sobre la superficie del TiO₂ se debe a varias razones. Los depósitos de metal en la superficie del fotocatalizador, debido a su nivel de Fermi, se comportan como trampas para los electrones fotogenerados, proporcionando sitios para la acumulación de éstos. Esto mejora la separación de los pares e⁻-h⁺ fotogenerados, así como la separación de los sitios donde ocurre la reducción (depósitos de metal) y la oxidación que tiene lugar en la superficie del fotocatalizador [59, 60]. Además, esos fotoelectrones pueden mejorar la tasa de fotorreducción del oxígeno y generar más radicales anión superóxido que favorecen la formación de una mayor proporción de Especies Reactivas de Oxígeno (ROS), y entre los que cabría destacar a los radicales hidroxilos [61]. La generación de más radicales hidroxilos en los catalizadores fotodepositados mejora la fotodegradación del PHL, molécula que se degrada por la vía de estas especies radicalarias [149].

CAPITULO 4

En cambio, la incorporación de metales tuvo un efecto nulo en la fotodegradación y mineralización del IP y el DCF, respectivamente (Figura 62 (b) y Figura 62 (c)). Esto podría explicarse atendiendo a una posible disminución en la capacidad de adsorción de estos sustratos sobre los catalizadores fotodepositados, debido probablemente, a la ocupación de los sitios activos del TiO₂ por los clústeres metálicos lo que conllevaría a una pérdida de la eficiencia [78]. Por otro lado, algunos autores afirman que puede incrementarse la capacidad de adsorción por los catalizadores debido a la presencia de partículas metálicas [193]. Sin embargo, no se encontraron cambios en la capacidad de adsorción de los sustratos sobre los catalizadores fotodepositados frente al catalizador TiO₂.

Otros factores pueden ser: El tipo de molécula y su concentración. Coleman et al. [60], no encontraron ningún efecto positivo en la degradación de varios contaminantes emergentes (17- β -Oestradiol, Oestriol, 17- α -etinilestradiol, Bisfenol A, 2,4-Diclorofenol y Resorcinol) a baja concentración por catalizadores fotodepositados con Pt y Ag. Los autores afirman que un aumento de la concentración de algunos contaminantes emergentes supone un incremento en la fotodegradación, pero en otros casos, no se observó ninguna mejora (Bisfenol A y Resorcinol). Afirmando que el efecto de los metales en la fotocatálisis de compuestos orgánicos depende del tipo de estructura de los contaminantes. Además, a bajas concentraciones, la cantidad de radicales hidroxilo y huecos reactivos generados en el proceso fotocatalítico es muy alta en comparación con la concentración de contaminante.

4.9.3 Efecto del aumento de la concentración del contaminante en la actividad de las películas con Pd y Ag.

Con intención de discernir si la menor eficiencia de los catalizadores modificados se debe a la baja concentración de los contaminantes o al tipo de molécula (IP y DCF), se ha evaluado la actividad de los catalizadores a una mayor concentración (70 mg \cdot L⁻¹). Los resultados se resumen en la Tabla 14.

	Ι	Р	D	CF
Catalizadores	$k_{ m app}$	%TOC	$k_{ m app}$	%TOC
TiO ₂	0.0120	24.13	0.0114	49.62
TiO ₂ -1%Pd	0.0157	34.32	0.0203	72.91
TiO ₂ -1%Ag	0.0198	32.82	0.0156	67.97

Tabla 14: Valores de k_{app} (min⁻¹) para la degradación de 70 mg·L⁻¹ de IP y DCF usando las películas de TiO₂, TiO₂-1%Pd y TiO₂-1%Ag.

Los valores de las k_{app} de eliminación y los porcentajes de mineralización de IP y DCF (Tabla 14) disminuyen al aumentar la concentración (Figura 62). Con el aumento de la concentración de los contaminantes, se observan diferencias entre los catalizadores, siendo la tasa de eliminación de IP más alta cuando se usó el TiO₂-1%Ag y TiO₂-1%Pd para el caso del DCF. Sin embargo, en el caso del IP se observó que el porcentaje de mineralización fue muy bajo comparado con el DCF, esto puede deberse a que el IP a alta concentración (70 mg·L⁻¹) no sufrió fotólisis en cambio en el DCF supuso un 55%.

Otro aspecto importante es que el cambio de sistema desde suspensión a inmovilizado tiene un efecto en el valor de la k_{app} de los contaminantes. Si comparamos los resultados de la Tabla 14 con la Figura 43 se puede observar que en el caso del IP las k_{app} más altas se encuentran para el fotocatalizador con paladio en el sistema en suspensión y para el fotocatalizador con plata para el sistema inmovilizado. Sin embargo, para el DCF no hubo diferencias entre sistemas. Esto puede deberse a dos razones: I) que la cantidad de TiO₂ sea insuficiente cuando el catalizador esta inmovilizado y II) que en el sistema en suspensión las partículas de TiO₂ están más aglomeradas que cuando las partículas se encuentran inmovilizadas sobre un soporte. Cuando el catalizador se encuentra en suspensión puede sufrir aglomeraciones debido al pH, lo que reduce su dispersión en el medio y disminuye su actividad fotocatalítica [194]. La aglomeración de las partículas puede disminuirse al fijar el TiO₂ en un soporte [195].

4.9.4 Toxicidad de las películas con catalizadores fotodepositados.

Existe una enorme cantidad de artículos que emplean catalizadores fotodepositados o impregnados con metales en que no consideran la cantidad de metales que se lixivian durante la reacción [61, 79, 80, 82, 150]. Los metales lixiviados constituyen un problema de contaminación adicional. Es por ello que debe realizarse un estudio de la concentración de lixiviados que se detectan al usar catalizadores metalizados, además de un estudio de toxicidad. En este estudio se ha trabajado con la bacteria *Vibrio fischeri*.

Sin embargo, en estos estudios no se ha podido realizar un seguimiento de la toxicidad debida a la aparición de intermedios de reacción ya que se parte de una concentración muy baja de contaminantes orgánicos y se obtuvieron unas concentraciones de intermedios muy pequeñas que impidieron su seguimiento en el tiempo y en consecuencia el seguimiento de su toxicidad.

4.9.4.1 <u>Toxicidad de las películas antes de la reacción.</u>

En la Tabla 15 se muestra el contenido en metales, medidos mediante espectrofotometría de absorción atómica, para muestras acuosas recogidas tras el contacto con los fotocatalizadores con 1% en peso de metales fotodepositados (Ag y Pd). Los tiempos de contacto son 30 min. en oscuridad y tras 180 min. de iluminación (luz UV). Estas medidas fueron realizadas tras efectuar una digestión ácida de las muestras acuosas recogidas. En la Tabla 15, se observa el límite de detección del equipo de absorción atómica empleado para cada uno de los metales estudiados.

Tabla 15: Medidas de la cantidad de metales ($\mu g \cdot L^{-1}$) por absorción atómica de las muestras tomadas en oscuridad y a 180 min..

Muestras	TiO ₂ -1%Ag	TiO ₂ -1%Pd
30 min	-	-
180 min	-	0.35
LOD	<1.07	< 0.070

En ausencia de luz, no se producen lixiviados de ninguno de los metales. Sin embargo, tras un tiempo de reacción de 180 min (luz UV) si se observan pequeñas concentraciones de lixiviados para el catalizador fotodepositado con Pd. Según los estudios de toxicidad con la bacteria *Vibrio fischeri*, las muestras tomadas para los catalizadores fotodepositados sin luz y con luz (180 min.) resultaron no toxicas.

4.9.4.2 <u>Toxicidad de las películas después de la reacción con PHL.</u>

En la Tabla 16 se muestran los resultados de toxicidad de las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción en la fotodegradación de PHL usando películas con los catalizadores fotodepositados con 1% en peso de Ag y Pd. En ella, se puede observar que una concentración de 10 mg·L⁻¹ de PHL no resulta significativamente tóxica para las bacterias *Vibrio fischeri* y que dicha toxicidad, no aumenta con el tiempo de adsorción en oscuridad (tiempo 0 \approx 10 min).

Tabla 16: Toxicidad de las muestras después de la reacción con PHL usando las películas con los catalizadores TiO_2 , TiO_2 -1%Ag y TiO_2 -1%Pd.

Tiempo	TiO ₂	TiO ₂ -1%Ag	TiO ₂ -1%Pd
	%INH	%INH	%INH
В	0	0	0
0	0	0	0
30	36.09	26.90	39.13
60	10.87	17.68	45.46
120	0	15.88	22.15
180	0	8.96	9.60

Al cabo de 30 min, se observa un incremento de la toxicidad en todos los catalizadores. Los niveles de toxicidad disminuyen con el trascurso de la reacción, para todos los catalizadores. Si se descarta la idea de lixiviados durante el transcurso de la reacción (Tabla 15), y sabiendo que los tres catalizadores coincidieron en la naturaleza de sus intermedios (Figura 40), los cuales fueron HQ, catecol, resorcinol y ácidos carboxílicos, las diferencias encontradas en los valores de la toxicidad entre catalizadores puede deberse a la mayor concentración de intermedios tóxicos en los catalizadores modificados con metales.

4.9.4.3 <u>Toxicidad de las películas después de la reacción con DCF.</u>

En la Tabla 17, se muestran los resultados de toxicidad de las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción en la fotodegradación de DCF usando películas con los catalizadores fotodepositados con 1% en peso de Ag y Pd. En ella se puede observar que una concentración de 10 mg·L⁻¹ de DCF es altamente toxica para las bacterias *Vibrio fischeri* y que este porcentaje de toxicidad no se modifica después de la adsorción en oscuridad (tiempo $0 \approx 60$ min). Si se hubiese producido un aumento en el valor del porcentaje de inhibición tras el tiempo de adsorción, significaría que se ha desprendido parcialmente la película de catalizador al medio, lo que podría favorecer el lixiviado de metales que se encuentran en un estado de oxidación distinto de cero.

Tabla 17: Toxicidad de las muestras después de la reacción con DCF usando las películas con los catalizadores TiO_2 , TiO_2 -1%Ag y TiO_2 -1%Pd.

Tiempo	TiO ₂	TiO ₂ -1%Ag	TiO ₂ -1%Pd
	%INH	%INH	%INH
В	69.96	62.84	71.77
0	67.99	62.38	72.79
30	75.55	77.64	62.91
60	49.42	75.93	33.79
120	38.4	51.67	13.31
180	15.33	48.52	0

A los 30 min. se produce la tasa de toxicidad más alta en los catalizadores TiO₂ y TiO₂-1%Ag y ésta es más baja para el catalizador TiO₂-1%Pd. Esto puede ser debido a la aparición de los intermedios que son tóxicos para las bacterias *Vibrio fischeri*. Como se vio en la Figura 47, los intermedios del DCF son compuestos clorados derivados del PHL además de HQ y catecol, todos ellos son altamente tóxicos para las bacterias *Vibrio fischeri* [148, 196-198]. Además los derivados clorofenólicos hacen muy difícil su eliminación en los tratamientos secundarios en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), debido a sus propiedades inhibidoras sobre las bacterias y su resistencia a la biodegradación [197].

A medida que trascurre el tiempo, los niveles de toxicidad descienden, haciendo que las muestras sean inocuas para los tiempos de tratamiento de 120 min. y 180 min. para los catalizadores TiO₂-1%Pd y TiO₂, respectivamente. No obstante, en el caso del catalizador con plata la toxicidad en el tiempo 180 min sigue siendo muy elevada. Las diferencias en la toxicidad entre los catalizadores estudiados se deben, probablemente, a las diferentes concentraciones de intermedios generados durante la oxidación fotocatalítica del DCF.

4.9.4.4 <u>Toxicidad de las películas después de la reacción con IP.</u>

En la Tabla 18, se muestran los resultados de toxicidad de las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción en la fotodegradación de IP usando películas con los catalizadores fotodepositados con 1% en peso de Ag y Pd. En ella, se puede observar que para un valor de concentración de 10 mg·L⁻¹ de IP, las muestras extraídas no exhibieron toxicidad para las bacterias *Vibrio fischeri*, como se había visto con anterioridad en la Tabla 12, y como ocurrió con las muestras de DCF. Aquí tampoco se produjo una lixiviación significativa de metales hacia la disolución durante el tiempo de adsorción en oscuridad (tiempo 0 \approx 60 min.).

A los 30 min., la toxicidad aumenta ligeramente para el catalizador TiO_2 y en gran medida para los catalizadores fotodepositados. A medida que trascurre la reacción, los niveles de toxicidad disminuyen, pero finalmente, a los 180 min., las muestras son tóxicas al usar como catalizadores fotodepositados, e inocua al usar el TiO₂.

Tiempo	TiO ₂	TiO ₂ -1%Ag	TiO ₂ -1%Pd
	%INH	%INH	%INH
В	14.824	10.45	11.23
0	14.451	10.63	10.98
30	16.12	52.91	74.44
60	12.6	65.18	68.78
120	10.7	68.03	62.34
180	0	59.18	30.80

Tabla 18: Toxicidad de las muestras después de la reacción con IP usando las películas con los catalizadores TiO_2 , TiO_2 -1%Ag y TiO_2 -1%Pd.

Los porcentajes de mineralización obtenidos fueron muy parecidos para los ensayos realizados con los tres fotocatalizadores y, el valor obtenido estuvo cercano al 80% de mineralización (Figura 62 (b)), por lo que esta disparidad de resultados puede deberse a que la inclusión de metales en el TiO₂ provoca que los intermedios del IP no tengan una adsorción fácil sobre estos fotocatalizadores modificados, lo que hace que la toxicidad se mantenga en niveles altos. Se debe recordar, tal y como se mencionó anteriormente, que, durante las primeras etapas de la fotodegradación del IP, se producen intermedios aminoaromáticos que, con preferencia utilizan la vía de los huecos para su eliminación posterior. Estos intermedios suelen ser muy tóxicos, además de liberar iones amonio al medio. En los fotocatalizadores modificados con metales, es muy probable que exista una menor disponibilidad de huecos, por lo que estos intermedios permanecen sin mineralizarse durante más tiempo en la disolución.

En este caso específico, no solo es difícil hacer un seguimiento de los intermedios debido a las concentraciones tan bajas, sino que, además, tal y como se mencionó anteriormente (capítulo 3), de la multitud de intermedios del IP que se detectaron solo unos cuantos pudieron ser identificados por LC-MS y, sólo 4 de ellos, pudieron detectarse y cuantificar la evolución de sus perfiles de concentración. De estos últimos, se observó que existían diferencias en la concentración de los mismos dependiendo del catalizador usado.

4.10 CONCLUSIONES.

- La masa depositada y la actividad fotocatalítica se incrementa con el aumento del número de recubrimientos. Cuando se alcanza el ciclo óptimo, la actividad comienza a decaer. El número de ciclos óptimo fue de 60 para el HK y 80 para el TiO₂ y el P25.
- Comparando los valores de las k_{app} de los catalizadores al mismo número de ciclos (80), se encuentra el siguiente orden decreciente en actividad: TiO₂ > P25 > HK. La mayor eficiencia del TiO₂ en la fotodegradación del PHL con respecto al resto de catalizadores, se debe: I) A la mayor generación de grupos hidroxilos aislados y vacancias de oxígeno debido a la interacción del fotocatalizador con el medio acuoso: adsorción-disociativa, II) Mayor producción de H₂O₂ y III) Mayor tamaño promedio de partícula, que evita la recombinación electrón-hueco, así como un valor más bajo de band-gap (2.96eV). La tasa de eliminación del PHL decreció en el orden: P25 > HK > TiO₂.
- Los resultados sugieren que la eliminación del DCF se ve favorecida con catalizadores de mayor área superficial y con un porcentaje de fases cristalinas determinado: 20% Rutilo y 80% Anatasa. Sin embargo, en la oxidación fotocatalítica del IP no se observaron diferencias en las constantes cinéticas aparentes de los catalizadores inmovilizados.
- La actividad de las películas (TiO₂, P25 y HK) se mantuvo invariable con el número de reutilizaciones en la eliminación fotocatalítica de PHL, DCF e IP.
- Los resultados de toxicidad indican que se logra una destoxificación de las muestras para todos los catalizadores usados (TiO₂, P25 y HK) en la oxidación fotocatalítica de PHL, DCF e IP. La destoxificación se produce antes, cuando se usa TiO₂ en la eliminación de PHL e IP, y para el DCF cuando se usa el P25.
- La oxidación fotocatalítica del PHL se ve afectada por la presencia de iones bicarbonatos y carbonatos en el agua a tratar, ya que son consumidores de radicales [•]OH.
- Cuando se emplean muestras reales procedentes de agua residual de una EDAR cercana a una zona de cultivo, la alta presencia de iones NO₃⁻ incrementa la eficiencia fotocatalítica del TiO₂, con el aumento de los reúsos, debido a la generación de radicales [•]OH en la fotólisis de los iones NO₃⁻.

- Cuando se usa como matriz un agua residual de una planta EDAR cerca de una zona urbana, se observa una disminución de la actividad fotocatalítica de los catalizadores con el incremento de los reúsos, debido, sobre todo, al efecto de los iones bicarbonatos y carbonatos. Este efecto es dependiente del tipo de contaminante, siendo más notorio para el caso del PHL y el IP, y poco significativa para el DCF.
- El efecto de las diferentes especies disueltas (sales y materia orgánica) en el agua afectan de manera diferente dependiendo de la naturaleza del contaminante. Aquellos compuestos que dependan de una etapa de adsorción previa sobre el catalizador (IP) para su eliminación, o cuya vía de eliminación sea la radicalaria (PHL), se verán fuertemente afectados por la presencia de tales iones y no tanto, por aquellos que pudiesen experimentar una reacción fotoquímica directa significativa (fotólisis del DCF).
- Cuando se emplean catalizadores fotodepositados con metales inmovilizados sobre un soporte, se encontró que el valor de la k_{app} y el porcentaje de mineralización para la degradación de PHL siguen el orden decreciente: TiO₂-1%Ag > TiO₂-1%Pd > TiO₂. En cambio, la incorporación de metales tuvo un efecto nulo en la fotodegradación y mineralización del IP y el DCF, a concentraciones bajas (10 mg·L⁻¹). Esto puede deberse a que el efecto de los metales en la fotocatálisis de compuestos orgánicos depende del tipo de estructura de los contaminantes. Además, a bajas concentraciones, la alta cantidad de radicales hidroxilo y huecos reactivos generados en el proceso fotocatalítico son demasiado altos en comparación con la concentración de contaminante.
- Al aumentar la concentración del contaminante, se observan diferencias entre los catalizadores fotodepositados inmovilizados, siendo la tasa de eliminación de IP más alta cuando se usa el TiO₂-1%Ag y TiO₂-1%Pd para el caso del DCF. Sin embargo, en el caso del IP se observa que el porcentaje de mineralización es más bajo comparado con el DCF, esto puede deberse a que el IP a alta concentración (70 mg·L⁻¹) no sufre fotólisis en cambio en el DCF supuso un 55%.
- El cambio de sistema, desde el fotocatalizador en suspensión a mantenerlo inmovilizado, puede afectar a la k_{app} de los contaminantes. En efecto, se ha encontrado que en el caso del IP las k_{app} más altas se encuentran para el

fotocatalizador con paladio en el sistema en suspensión y para el fotocatalizador con plata para el sistema inmovilizado. Sin embargo, tanto para el PHL como para el DCF no hubo diferencias entre estos sistemas. Esto puede deberse a dos razones: I) que la cantidad de TiO₂ sea insuficiente cuando el catalizador esta inmovilizado y II) que en el sistema en suspensión, las partículas de TiO₂ están más aglomeradas.

Los resultados de toxicidad de las muestras de reacción cuando se usan los catalizadores fotodepositados con paladio y plata, indican que no se produce lixiviados de metales al medio, ni durante el tiempo de oscuridad ni durante la iluminación y que el aumento de la toxicidad en la oxidación fotocatalítica de PHL, DCF e IP se debe a la aparición de intermedios que resultan ser más tóxicos que los compuestos parentales.

CAPÍTULO 5: OPTIMIZACIÓN DE LA ADHESION DEL TIO₂

AL SOPORTE.

CAPÍTULO 5: OPTIMIZACIÓN DE LA ADHESIÓN DEL TIO2 AL SOPORTE.

5.1 INTRODUCCIÓN.

En condiciones de funcionamiento realistas, la estabilidad de un catalizador es tan importante como su fotoactividad, especialmente para el tratamiento de aguas altamente contaminadas. Si la adherencia no es estable, el TiO₂ inmovilizado puede desprenderse fácilmente del soporte y terminar en forma de partículas de TiO₂ en suspensión, por lo que el procedimiento de inmovilización carecería de sentido [199]. Es práctica común, el uso de un ligando orgánico o inorgánico en el protocolo de inmovilización con objeto de mejorar la adherencia del TiO₂ al soporte. Sin embargo, en algunas ocasiones presenta como resultado la disminución de la actividad fotocatalítica ya que se puede producir el bloqueo de sitios activos en la superficie del TiO₂ o promover el agrietamiento de las películas [200].

El tratamiento del soporte de vidrio con disoluciones de ácido o de base crea una mayor rugosidad de la superficie, pudiendo ser una forma de mejorar la adherencia del TiO₂ al soporte. Se ha observado, gracias a algunas publicaciones, que el deterioro químico que experimenta el vidrio, frente a un baño caliente de una disolución de NaOH, e incluso las interacciones químicas de silicio con el TiO₂ (Ti-O-Si) puede mejorar la adherencia de la película [199]. Sin embargo, a pesar de utilizar tratamientos químicos para aumentar la rugosidad, no se observaron mejoras en la adherencia. E. I. Cedillo-González et al. [201], estudiaron el tratamiento de los soportes de vidrio probando dos valores de concentración diferente de la siguiente serie de disoluciones acuosas de HCl, NaOH y CH₃COOH, con diversos tiempos de exposición (30, 120 y 240 min.). Sus resultados mostraron un aumento de la rugosidad en la superficie del vidrio con el tiempo de exposición, pero sin obtener ninguna mejora sobre la adhesión del TiO₂ al soporte.

En este estudio, se investigó el efecto del aumento de la rugosidad sobre la adhesión del TiO₂ mediante el proceso de granallado del soporte de vidrio con SiO₂. Además, se estudió la optimización de los recubrimientos de óxido de titanio, utilizando la técnica de recubrimiento por inmersión sobre un soporte económico (tubos de Pyrex),

para la eliminación de los contaminantes presentes en baja concentración en aguas residuales. Para este propósito, se estudió la adherencia de las películas al soporte y su fotoactividad en la eliminación del PHL, el DCF y el IP, además de la mineralización. Así mismo, se estimaron varios parámetros, incluyendo el uso de diferentes dispersantes para preparar las suspensiones de TiO_2 y, también, un análisis sobre los efectos del tamaño de agregados del catalizador, sobre la adhesión de los recubrimientos de TiO_2 al soporte de vidrio.

También se evaluaron otras técnicas de recubrimiento, como deposición química en fase de vapor (CVD) a presión atmosférica (APCVD) y de vapor asistida por aerosol (AACVD). Estas técnicas crean películas de TiO_2 con excelentes características de adherencia, pureza y uniformidad.

5.2 EFECTO DEL DISPERSANTE.

En el estudio de la optimización de ciclos (apartado 4.3), se empleó etanol como dispersante por su alta volatilidad y baja toxicidad. Sin embargo, se trata de un alcohol bastante caro, por lo que se han escogido otros alcoholes, tales como el metanol y el propanol, que puedan sustituirlo y reducir así los costes de fabricación de las películas. No obstante, aunque el propanol proporcionaba unas suspensiones de TiO_2 bastantes homogéneas y las partículas se encontraban más disgregadas, su mayor punto de ebullición, implicaba usar más tiempo de secado durante el proceso de *dip-coating*, lo que conllevaba más horas de funcionamiento del dispositivo, lo que no solo encarece el proceso, sino que, además, al extrapolarlo a mayor escala, lo haría inviable. Por lo que los estudios para observar el efecto del dispersante sobre la adhesión y la actividad de las películas, se llevaron a cabo usando etanol y metanol como dispersantes.

5.2.1 Tamaño de agregados de las suspensiones de TiO₂.

En la Figura 63, se muestra el efecto del dispersante sobre el tamaño de agregados de partículas de los catalizadores sin modificar usando el P25 y el TiO₂ y del catalizador TiO₂ sometido a molienda.


Figura 63: Efecto del dispersante en el tamaño promedio de agregados: a) P25, b) TiO₂ y c) TiO₂-M y TiO₂-SM.

En la Figura 63 (a), el catalizador P25 en suspensión en etanol (P25 EtOH) presenta dos tipos de agregados: finos (0.03μ m- 0.22μ m) y gruesos (0.22μ m- 22.90μ m). Al variar el tipo de dispersante y emplear metanol (P25 MeOH) se observa una disminución en la concentración de los agregados finos y un aumento en la concentración de los agregados finos se observó también en el catalizador TiO₂, de manera mucho más notable (Figura 63 (b)).

En la Figura 63 (b), pueden observarse dos grupos de agregados en el TiO₂ empleando etanol (TiO₂ EtOH): finos (0.363μ m- 3.802μ m) y gruesos (3.802μ m- 26.303μ m) y al cambiar de dispersante se produce un sesgado hacia la derecha lo que incrementa la concentración de agregados gruesos e incluso aumenta su tamaño (10μ m- 69.18μ m). El TiO₂ en suspensión tanto con etanol como con metanol, presentó un tamaño de agregados mayor que el P25.

El efecto que produce en el tamaño promedio de agregados el cambio de dispersante de etanol a metanol, puede explicarse por la carencia de iones en las suspensiones orgánicas (etanol y metanol), lo que supone condiciones muy cercanas al valor del punto de carga cero del fotocatalizador en la suspensión. En tales condiciones, se favorece la formación de agregados de mayor tamaño promedio, al no existir repulsión electrostática entre las partículas. Por otro lado, las moléculas orgánicas pueden enlazarse intermolecularmente [202] y pueden variar el tamaño promedio de los agregados de TiO₂. Los estudios teóricos realizados por A. Vrhovšek et al. [202], demuestran que la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de metanol, genera clústeres de mayor tamaño, que los que se puede formar entre moléculas de etanol. Esto unido a las condiciones de carga nula, provocan un mayor crecimiento de los agregados de TiO₂ en metanol que en etanol (Figura 63 (b)). Este fenómeno se pone de manifiesto al comparar la suspensión de TiO2-MeOH con la suspensión TiO2-MeOH/HNO₃. En esta última, donde la incorporación de un 5% de agua junto con la adición de ácido nítrico hasta pH 3, consigue una repulsión electrostática de las partículas desplazando así la distribución de agregados hacia tamaño inferiores a 5 µm [51]. Con la adición de ácido nítrico y agua, los agregados se distribuyen en tres rangos: muy finos (0.24 µm-0.631 µm), finos (0.63 µm-6.607 µm) y gruesos (6.607 µm-34.674 μm).

En la Figura 63 (c), se muestra el efecto de realizar una molienda al catalizador (ver apartado 2.2.1) durante 6 min. (TiO₂-M) y durante 30 min. (TiO₂-SM) sobre el tamaño de agregados. La distribución de agregados, tanto para las suspensiones TiO₂-M EtOH como para el TiO₂-SM EtOH, fueron bastante uniformes y siguen una distribución gaussiana con un tamaño que va desde (0.241μ m-26.303 μ m) a (0.417μ m-19.953 μ m) respectivamente. En este caso, al cambiar al metanol como dispersante y usando el catalizador molido (TiO₂-M), las diferencias en el tamaño de agregados fueron muy sutiles.

En la Figura 64, se muestran imágenes TEM de la distribución de agregados en las suspensiones de TiO_2 con el catalizador sin modificar y modificado. En ella se observa una disminución del tamaño de agregados mediante la adición de ácido nítrico (Figura 64 (b)) o bien realizando una molienda al catalizador (Figura 64 (c) y Figura 64 (d)).



Figura 64: Imágenes TEM de las suspensiones de TiO₂ sin modificar y modificado: a) TiO₂, b) TiO₂-MeOH/HNO₃, c) TiO₂-M y d) TiO₂-SM.

5.2.2 Masa depositada y desprendida de TiO₂ en las películas.

En la Figura 65, se muestra el efecto del tipo de dispersante sobre la masa depositada y desprendida de catalizador. Para todos los casos, la cantidad depositada de catalizador aumentaba con el número de recubrimientos (ciclos). Cuando se usa el P25, se observó que la cantidad depositada fue mayor al emplear etanol en vez de metanol como dispersante (Figura 65 (a)). En cambio, para el caso de la suspensión con TiO₂ no se apreció un aumento significativo de la masa depositada al usar un dispersante u el otro (Figura 65 (b)).

Las películas obtenidas empleando metanol como dispersante presentaban mejor adherencia y por tanto, liberaban al medio una menor cantidad de fotocatalizador después de los lavados con agua desionizada (Figura 65).



Figura 65: Masa depositada y desprendida empleando etanol o metanol como dispersante para: a) P25, b) TiO_2 y c) TiO_2 -M.

En la Figura 65 (c), se observa el efecto de dispersante sobre la masa depositada y desprendida frente al número de ciclos cuando se usa el catalizador molido (TiO₂-M). En la suspensión con TiO₂-M se observó un incremento de la masa depositada

empleando metanol como dispersante. Esto es debido a que al usar metanol como dispersante se obtiene mayor tamaño de agregados. Pero independientemente de emplear un dispersante u otro la masa desprendida con el TiO₂-M (Figura 65 (c)) fue menor que cuando se usó TiO₂ (Figura 65 (b)).

5.2.3 Reactividad de las películas.

Para comprobar, si el empleo de un dispersante u otro afecta a la reactividad, se probó ésta con los catalizadores TiO_2 y TiO_2 -M a 80 ciclos. En la Figura 66, se muestran los valores de las k_{app} y los porcentajes de mineralización obtenidas en la fotodegradación de PHL usando TiO_2 y TiO_2 -M como fotocatalizadores. Se puede observar una disminución de la actividad fotocatalítica de ambas películas, al usar metanol como dispersante.



Figura 66: Influencia del dispersante en los catalizadores inmovilizados TiO₂ y TiO₂-M a 80 ciclos sobre la constante aparente de velocidad (k_{app}) y el porcentaje de mineralización en la fotodegradación de PHL.

Este hecho, no puede relacionarse con una diferencia de masa depositada, ya que para 80 ciclos tanto para el TiO₂ como para el TiO₂-M, la masa depositada, empleando etanol o bien metanol, fue similar (Figura 65 (b) y Figura 65 (c)). Esta pérdida de la actividad puede deberse al mayor tamaño de agregados encontrado al usar metanol como dispersante y que queda contrastada con los resultados obtenidos para los valores de las k_{app} y para el porcentaje de mineralización, al usar la película TiO₂-MeOH/HNO₃

(Figura 67). En la Figura 67, se puede observar que la adición de ácido nítrico al catalizador provoca una mayor disgregación de los agregados, lo que incrementa el área expuesta e incrementa la actividad fotocatalítica en la fotodegradación de PHL.



Figura 67: Valores de las constantes de velocidad aparentes de primer orden y porcentaje de mineralización al usar las películas: TiO₂-MeOH y TiO₂-MeOH/HNO₃, en la fotodegradación de PHL ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

5.3 EFECTO DE LA CALCINACIÓN.

5.3.1 Adherencia.

La adherencia de todas las películas a 80 ciclos fue probada con el *tape test* (ASTM Standard (D3330/D3330M)) [203]. Antes de realizar dicha prueba a las películas, se realizaron varios lavados con agua destilada para eliminar el excedente de catalizador. En la Tabla 19, se muestran los resultados del *tape test*. Al calcinar la muestra P25 EtOH a 450°C se consiguió un excelente resultado con un porcentaje de área eliminada en el *tape test* del 0%. Esta mejora podría deberse a que, entre 400-500°C, se produce una sinterización entre el vidrio y el TiO₂ creando enlaces más fuertes entre partículas de TiO₂ y el vidrio, que crean películas más robustas y resistentes a la erosión [204]. Sin embargo, la película creada con el catalizador TiO₂ no mejoró su adherencia al someter a la película a tratamiento térmico, independientemente de cuál fuese, el dispersante usado.

El empleo de ácido nítrico mejoró la adherencia del catalizador TiO₂, pasando de un porcentaje de área eliminada del 65% al 15%-35% (TiO₂ MeOH/HNO₃). Cuando se sometió el catalizador TiO₂ a molienda moderada, (TiO₂-M), y a molienda extrema, (TiO₂-SM), se obtuvieron mejoras en la adherencia, desde un 65% a un 35-65%. Estas adherencias se incrementan también significativamente, al someter a calcinación a ambas muestras, cuando se usa etanol como dispersante, logrando 5-15% para el caso de la película TiO₂-SM y 15-35% para el TiO₂-M.

Estos resultados indican que se obtiene una mejor adherencia en aquellas muestras con menor tamaño de agregados, y después de someterlos a tratamiento térmico. Este hecho se reafirma aún más, si se observa la película obtenida con la suspensión que presentó el menor tamaño de agregados, TiO₂ MeOH/HNO₃ la cual presentó entre 5-15% de área eliminada en el test de adherencia. Además, este resultado corrobora lo que anteriores autores habían afirmado [205-207], ajustar el pH a 3, no solo proporciona una mayor disgregación de las partículas sino que se obtiene una mejor adhesión entre el TiO₂ y el sustrato de vidrio, debido a la atracción electrostática entre ambos. Esto es posible puesto que el pH de la suspensión es inferior al punto isoeléctrico del TiO₂ (comprendido en valores 5.6-6.2), lo que provoca que en el fotocatalizador predomine una densidad de carga neta positiva. Por otro lado, los valores del punto isoeléctrico del SiO₂ se encuentran comprendidos entre 1.85-2.7, es decir, el sustrato de vidrio se encuentra con una densidad de carga superficial neta negativa a un valor de pH 3. Por lo tanto, se puede generar una atracción electrostática entre las dos superficies que podría mejora la adhesión.

Catalizador	Dispersante	Sin calcinar	Calcinado	
P25	EtOH	15-35%	0%	
TiO ₂	EtOH	+65%	+65%	
TiO ₂	MeOH	+65%	+65%	
TiO ₂	MeOH/HNO ₃	15-35%	5-15%	

Tabla 19: Resultados del Tape test.

Catalizador	Dispersante	Sin calcinar	Calcinado	
TiO ₂ -M	EtOH	35-65%	15-35%	
TiO ₂ -M	MeOH	35-65%	35-65%	
TiO ₂ -SM	EtOH	35-65%	5-15%	

Tras varios lavados con agua desionizada para eliminar el excedente de catalizador (paso previo a este ensayo de adherencia), se puede ver que la masa desprendida durante los lavados fue escasa, para todas las películas calcinadas (Figura 68).



Figura 68: Cantidad de masa depositada y desprendida de las películas sometidas a calcinación después del lavado con agua desionizada.

En la muestra TiO₂-M EtOH, se observaron diferencias significativas, en la masa desprendida con el efecto de la calcinación (Figura 68 y Figura 65 (c)), donde se redujo la cantidad de masa desprendida. Sin embargo, en la muestra TiO₂-M MeOH no hubo diferencias tras aplicar el tratamiento térmico. En las muestras con menor tamaño de agregados, se obtuvo entre un 35% menos de la masa depositada al usar el catalizador TiO₂-SM EtOH y un 45% al usar el catalizador TiO₂-MeOH/HNO₃ que la obtenida cuando se emplea la misma suspensión sin moler (TiO₂ EtOH, Figura 65 (b)) o bien sin la adición de ácido nítrico (TiO₂ MeOH) a 80 ciclos (Figura 68).

5.3.2 Propiedades físicas y morfológicas de las películas calcinadas.

Se evaluó el porcentaje de anatasa y rutilo, el tamaño promedio del dominio del cristalito de anatasa, el área específica (S_{BET}) y el volumen de poro, para todas las muestras soportadas.

En la Tabla 20, se muestran los resultados de las fases anatasa y rutilo en todas las muestras. El contenido de anatasa en las muestras TiO_2 y el P25 fue similar. El tamaño promedio del dominio del cristalito para la fase anatasa en el TiO_2 (52-65 nm) es mayor al encontrado en el P25.

Tabla 20: Propiedades físicas de los catalizadores con y sin tratamiento térmico a 450°C.

Muestras	Calcinación/ °C	Porcentaje de fases (%) ^a	Tamaño de cristalito de Anatasa/nm	$S_{BET}/m^2 g^{-1}$	Volumen de poro /cm ³ g ⁻¹
P25 EtOH		A:80 R:20	22	52	0.177
P25 EtOH	450	A:80 R:20	23		
TiO ₂ EtOH		A:81 R:19	54	14	0.065
TiO ₂ EtOH	450	A:73 R: 27	58		
TiO ₂ -M EtOH		A:71 R:29	49	18	0.106
TiO ₂ -M EtOH	450	A:73 R:27	52		
TiO ₂ -M MeOH	450	A:70 R:30	65		
TiO ₂ -SM EtOH		A:74 R:26	59	17	0.103
TiO ₂ -SM EtOH	450	A:72 R:28	55		

^aA y R son anatasa y rutilo.

Además, el proceso de molienda produjo un incremento en el volumen de poro junto con un ligero incremento en el área específica (S_{BET}) de las muestras de TiO₂. Esto puede ser debido, a la mejor disgregación de las partículas, lo que incrementa ligeramente el área específica. Algunas muestras calcinadas sufrieron una alteración de la composición de fases por la transformación de fase anatasa a fase rutilo, debido al tratamiento térmico a 450°C. Sin embargo, en las muestras sometidas a molienda no se

observaron diferencias significativas en la composición de fases, al compararlas con la muestra original. Esto último puede tener lugar a elevados tiempos de molienda, debido al incremento de la temperatura local, y de la presión, debido a la colisión entre las bolas de acero del molino y las partículas del TiO₂, durante el proceso de molienda, favoreciendo así la transformación mecánico-térmica de la fase anatasa a la fase rutilo [208, 209].

Como puede verse en la Figura 69, el máximo valor para el volumen de poros no cambia para los diámetros de poro inferiores, cuando se incrementa el tiempo de molienda. Sin embargo, el volumen de poro aumenta después de la molienda del material. Este efecto podría estar relacionado con el ligero aumento de la superficie observada para las muestras molidas (Tabla 20), debido a la disgregación de las partículas.



Figura 69: Volumen de poro $(cm^3 \cdot g^{-1})$ con respecto al diámetro de poro (nm) en las muestras TiO₂, TiO₂-M y TiO₂-SM.

5.3.2.1 Morfología de las películas.

Hasta ahora se han tenido en cuenta cómo son los agregados en las suspensiones. En este apartado se estudia como son los agregados en las películas. En la Figura 71, se muestran varias imágenes obtenidas por SEM de diferentes películas a 80 ciclos. Estas películas fueron sometidas a 2h. de calcinación a 450° C a 30° /min, para evitar los posibles desprendimientos de las mismas durante las medidas.



Figura 70: Imágenes SEM de diferentes películas: a) P25 EtOH, b) TiO₂ MeOH, c) TiO₂-M MeOH d) TiO₂ MeOH/HNO₃ y e) TiO₂-SM EtOH.

Los resultados del SEM confirman y refuerzan lo observado en la distribución de tamaño de agregados de las suspensiones (Figura 63). El P25 EtOH comparado con el resto de las películas, presenta una distribución más uniforme con un tamaño de agregados pequeños y bien definidos (Figura 70 (a)). En cambio para el caso del TiO₂ MeOH el tamaño de agregados fue muy heterogéneo y de gran tamaño (Figura 70 (b)). Además, en este último, se observaron capas de diferentes espesores lo que le da un relieve muy irregular, además existen zonas sin cubrir por el catalizador. Al añadir ácido nítrico, el tamaño de los agregados se redujo en las muestras del catalizador TiO₂ (Figura 70 (d)), aportando más homogeneidad a la película, a pesar de detectarse algunos agregados aislados de gran tamaño.

Al someter al catalizador TiO_2 a una molienda mecánica moderada TiO_2 -M MeOH (Figura 70 (c)), también se consigue una diminución del tamaño de agregados y esto es aún más acusado, empleando una molienda extrema TiO_2 -SM EtOH (Figura 70 (e)). Ambas películas (Figura 70 (c y e)), presentaron más homogeneidad que en aquella en la que se añadió ácido nítrico (Figura 70 (d)).

En la Figura 71, se muestran los espesores de las películas, los cuales varían desde 4-18 μ m. La disminución del tamaño promedio de agregados tiene como resultado una disminución del espesor, donde se reduce de 18 μ m de la película original (Figura 71 (b)) hasta 8 μ m al añadir ácido nítrico (Figura 71 (d)), 5 μ m al moler el catalizador durante 6 min. (Figura 71 (c)) y 4 μ m al moler el catalizador durante 30 min. (Figura 71 (d)).



Figura 71: Imágenes SEM de los espesores de las películas: a) P25 EtOH, b) TiO₂ MeOH, c) TiO₂-M MeOH d) TiO₂ MeOH/HNO₃ y e) TiO₂-SM EtOH.

5.3.3 Reactividad de las películas calcinadas.

Para evaluar si el proceso de calcinación provoca pérdida de eficiencia del fotocatalizador, debido a la trasformación de la fase anatasa a rutilo durante la calcinación [199], se realizó un estudio de la fotoactividad de los recubrimientos con muestras de P25 y de TiO₂-M. Los ensayos se realizaron tomando una disolución acuosa, en agua destilada, de 10 mg·L⁻¹ de PHL, y a un valor de pH de 5, extendiéndose los ensayos fotocatalíticos hasta 120 min. (Figura 72).









Figura 72: a) Valores de la constante de velocidad en la fotodegradación del PHL, b) porcentaje de mineralización para muestras de TiO₂-M y P25 con/sin calcinar.

En la Figura 72, se observa que la calcinación afecta a la actividad de los catalizadores de manera diferente, en el TiO₂-M la actividad disminuye y en cambio en el P25 aumenta 2.55 veces. En este último caso, debido a que no se observaron cambios en sus características físicas después del tratamiento térmico (Tabla 20), este aumento de la actividad puede deberse a un cambio superficial.

Jimmy C. Yu et al [210], observaron que la actividad fotocatalítica de P25 tratado térmicamente a 400°C fue mayor que al tratarlo a 100°C durante la fotoxidación de la

acetona en aire. Los autores de este estudio mostraron que este aumento de la fotoactividad P25 después del tratamiento térmico se debió a un aumento en la capacidad de adsorción de oxígeno en la superficie del fotocatalizador. De esta manera, a medida que más moléculas de oxígeno están presentes en la superficie de TiO₂, los electrones más fotoexcitados serían eliminados por el oxígeno en la superficie para formar el anión radical superóxido. Los estudios de resonancia paramagnética de las muestras sometidas a tratamiento térmico a 400 °C y 100 °C revelaron un aumento de la señal asignada a la formación de radicales de O₂^{•-} en la muestra tratada a 400 °C. Por lo tanto, la formación de un mayor número de especies anión-radical superóxido O₂^{•-}, podría explicar la mayor actividad fotocatalítica del recubrimiento P25 tratado a 450 °C en este trabajo citado.

Se han encontrado resultados similares empleando el fotocatalizador P25 soportado sobre vidrio calcinado a 450°C y sin calcinar, en un trabajo elaborado por miembros de nuestro grupo de investigación, empleando idénticas condiciones que las empleadas en este Trabajo de Tesis Doctoral [211]. Los autores observaron un aumento en la tasa de eliminación del fungicida sulfato de imazalilo en una disolución acuosa de 50 mg·L⁻¹, empleando una película de P25 calcinada a 450°C, con respecto a otra que no se sometió a tratamiento térmico alguno. Tras un estudio de la distribución de los centros ácidos de Lewis y de Brönsted, mediante espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR), empleando amoníaco como sustrato identificador de los centros, los autores atribuyeron el aumento de la fotoxidación del imazalilo a la mayor presencia de centros ácidos de Lewis generados tras la calcinación de la película. La mayor presencia de los centros ácidos de Lewis suele asociarse a una mayor adsorción de $O_2^{\bullet-}$ [212].

En el caso del catalizador TiO₂-M, no se observaron cambios apreciables en los valores de las k_{app} , ni en el porcentaje de mineralización al usar etanol como dispersante tras la calcinación. Sin embargo, se produjo una pequeña disminución de la actividad fotocatalítica tras la calcinación cuando se usó metanol como dispersante. Esto puede ser debido a un aumento del tamaño promedio de los agregados de TiO₂ con el incremento de la temperatura debido a un proceso de sinterización [195, 213]. Este hecho se pone de manifiesto en la muestra TiO₂-M MeOH, donde como ya se ha

comentado anteriormente el empleo de MeOH como dispersante provoca una mayor aglomeración de las partículas de TiO_2 , si añadimos ácido nítrico y seguidamente se somete la muestra a calcinación, se produce un aumento de la actividad fotocatalítica debido a la mayor disgregación de los agregados.

En la Figura 72 (b), se puede observar que los porcentajes de mineralización en el catalizador TiO₂-M, calcinado y sin calcinar, fueron muy similares, lo que indica que la mayor aglomeración de las partículas de TiO₂, al calcinar, no afecta a la degradación de los intermedios del PHL. Algo similar ocurre con el catalizador P25 donde los porcentajes de mineralización para las muestras de P25, calcinado y sin calcinar, fueron equiparables.

5.4 MODIFICACIÓN DE LA RUGOSIDAD DEL SUSTRATO.

Tratar el soporte de vidrio con disoluciones ácidas o básicas origina mayor rugosidad superficial del vidrio, siendo una técnica, *a priori*, de intentar mejorar la adherencia del TiO₂ al soporte. En algunos trabajos, se habla de provocar un deterioro químico sobre la superficie del vidrio, mediante el empleo de una disolución de NaOH en caliente, y que incluso, las interacciones químicas del silicio con el TiO₂ (Ti-O-Si) podrían mejorar la adherencia de la película [199]. Sin embargo, a pesar de usar tratamientos químicos y aumentar la rugosidad, no se consigue mejorar la adherencia. E. I. Cedillo-González y colaboradores [201], estudiaron el tratamiento de sustratos de vidrio con disoluciones de HCl, NaOH y CH₃COOH a dos valores de concentración diferentes y a varios tiempos de exposición (30, 120 y 240 min.). Ellos observaron que la rugosidad aumenta con el tiempo de exposición sin embargo no se obtuvo una mejora en la adherencia con el TiO₂.

En este Trabajo de Tesis Doctoral, se ha estudiado el efecto del aumento de la rugosidad del sustrato sobre la adhesión del TiO_2 al soporte, al someter al sustrato a una abrasión física mediante el proceso de granallado. Un detalle del soporte granallado se muestra en la Figura 73.



Figura 73: Detalle del soporte granallado.

Para dicho estudio, se han escogido aquellos catalizadores que presentaron un porcentaje de área eliminada entre el 5 y el 35%, en el ensayo de adherencia con la cinta adhesiva (*tape test*), cuando se usó el soporte de vidrio sin modificar, con intención de mejorar dicho porcentaje. En la Figura 74, se observa que la cantidad de masa depositada de TiO₂ aumento al usar el soporte granallado en los tres catalizadores estudiados (Figura 68).



Figura 74: Masa depositada de TiO₂ en el soporte granallado.

En la Tabla 21, se presentan los resultados del ensayo de adherencia mencionado, antes y después, de tratar el soporte de vidrio, donde se observa una peor cobertura en el depósito y, por ende, también de la adhesión de la película del TiO_2 sobre el sustrato. Este empeoramiento de la adhesión, que supone un mayor

desprendimiento del catalizador, al usar un soporte más poroso (granallado), podría deberse al incremento del peso de la capa de catalizador por el incremento de la masa depositada sobre el soporte granallado (Figura 74).

Tabla 21: Resultados del ensayo de adherencia (*tape test*), antes y después, del tratamiento de abrasión sobre el soporte.

Películas	Dispersante	Soporte sin tratar	Soporte tratado
TiO ₂	MeOH/ HNO ₃	5-15%	15-35%
TiO ₂ -M	EtOH	15-35%	>65%
TiO ₂ -SM	EtOH	5-15%	15-35%

5.5 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS OPTIMIZADAS SOBRE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PHL, IP Y DCF.

Se realizaron reacciones fotocatalíticas con PHL, IP y DCF, con el catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂), utilizando aquellas películas con menor tamaño de agregados de partículas de TiO₂ observado en la Figura 63, y que presentaron mejor resultado de adherencia sobre tubo de vidrio sin modificar como soporte (Tabla 19). Con el fin de comparar la eficiencia de los recubrimientos preparados, se estimó la constante cinética aparente de primer orden, y el porcentaje de mineralización teniendo en cuenta la masa de los recubrimientos. Los resultados se representan en la Figura 75 (a), donde se observó un aumento en la eficiencia fotocatalítica de los revestimientos con la disminución del tamaño de los agregados de TiO₂ para todos los compuestos estudiados. El PHL y el DCF, mostraron los mayores porcentajes de mineralización (Figura 75 (b)).



Figura 75: a) Fotoactividad y b) la eficiencia en la mineralización de los recubrimientos de TiO₂ de pequeño tamaño promedio de agregados cuando se utiliza PHL, DCF e IP como contaminantes (concentración inicial = $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Estos resultados demuestran que una disminución del tamaño promedio de agregados, mejora la actividad fotocatalítica del catalizador, al presentar mayor área expuesta, aumentando las opciones de interacción por parte de los sustratos orgánicos. La estabilidad mecánica y la reutilización de las películas, son propiedades cruciales para una aplicación realista en un reactor fotocatalítico, por ello, finalmente, se probó el número de reúsos del catalizador con la película que presentó mejor fotoactividad (TiO₂-MeOH/HNO₃) (Figura 76).



Figura 76: a) Fotoactividad y b) eficiencia de la mineralización usando el recubrimiento TiO_2 -MeOH/HNO₃ en la oxidación fotocatalítica de PHL, DCF e IP (concentración inicial = 10 mg·L⁻¹).

En la Figura 76, los resultados muestran que la película TiO_2 -MeOH/HNO₃ mantuvo su actividad original después de al menos cinco reusos consecutivos para todos los compuestos estudiados.

5.6 DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR.

La fijación de compuestos de TiO_2 en polvo es generalmente inadecuada en el diseño de reactores fotocatalíticos y, a menudo, los materiales modificados mediante deposición de metales nobles experimentan una importante lixiviación durante su utilización. Por estas razones, se realizó una estancia breve en el Departamento de Química de la UCL (University College London) con el principal objetivo de explorar algunas técnicas de deposición de fotocatalizadores (TiO₂) en capa fina, y obtener películas con mejor adherencia que las obtenidas con el método utilizado hasta ahora

(*dip-coating*). Además, se estudió el efecto de su modificación a través de la deposición de metales nobles como la plata y el platino. Las técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD), permiten la deposición de capas transparentes de TiO_2 de gran adherencia, ideales para la construcción de reactores fotocatalíticos y un gran número de aplicaciones en fotocatálisis.

Se sintetizaron una serie de capas finas de dióxido de titanio (TiO₂), mediante técnicas de deposición de vapor para su empleo en aplicaciones fotocatalíticas. Las películas de TiO₂ se depositaron sobre vidrio flotante y tubos de vidrio mediante deposición a presión atmosférica (APCVD) o de vapor asistida por aerosol (AACVD).

5.6.1 Propiedades físicoquímicas y morfológicas de los recubrimientos por CVD.

Todas las capas finas de TiO_2 depositadas en este apartado eran transparentes, presentando patrones de interferencia asociados a gradientes de grosor en las muestras. La Figura 77, muestra un espectro de absorción típico de una muestra de TiO_2 depositada mediante estas técnicas. El espectro destaca la absorción de este material en la región ultravioleta, con una absorción máxima a 330 nm.



Figura 77: Espectro de absorción de ultravioleta-visible de una muestra típica de TiO_2 sintetizada por deposición química en fase de vapor, sobre un sustrato de vidrio flotante.

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) indicaron una relación atómica entre Ti/O de aproximadamente 1:2, y además, se detectó la presencia de carbono grafito como impureza por debajo del 3 % atómico. El estudio estructural de

las muestras basado en DRX y espectroscopía Raman confirmó la presencia de TiO₂ anatasa pura; ninguna otra fase cristalina o impureza fueron detectadas. El patrón de difracción de la anatasa se caracteriza por un pico principal a 25° correspondiente al plano de difracción (1 0 1) (Figura 78). Sin embargo, este pico estaba ausente o era inusualmente débil en los difractogramas obtenidos en las capas depositadas mediante CVD, mientras que el pico alrededor de 55° (plano 2 1 1) se presentó considerablemente intenso. Esta observación sugiere una orientación preferencial en el crecimiento de las capas, probablemente inducida por el sustrato de vidrio. Como se verá más adelante, el crecimiento preferencial de las capas depositadas tiene un importante efecto sobre la actividad fotocatalítica de las mismas. Este crecimiento preferencial no parece evidente en un rango corto de orden cristalino, como puede observarse en los espectros Raman (Figura 78). El espectro Raman característico de la fase TiO₂ anatasa muestra bandas correspondientes a los modos vibracionales E_g (144, 197 y 639 cm⁻¹), $A_{1g} + B_{1G}$ (516 cm⁻¹) y B_{1g} (395 cm⁻¹) [214, 215].



Figura 78: Espectro Raman característico de la fase TiO₂ anatasa en capa fina.

La morfología de las muestras se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). La superficie de las capas de TiO₂ parece estar compuesta por una agregación de partículas con forma de estrella (Figura 79 (a)). Se observó un gradiente de grosores en las muestras entre 0.6 y 1 μ m (Figura 79 (b)).



Figura 79: Imágenes SEM de típicas capas finas de TiO₂ depositadas por deposición química de vapor. a) Vista superficial y b) Vista lateral.

Finalmente, se realizaron medidas del ángulo de contacto del agua sobre las capas finas de TiO₂, que mostraron ángulos de aproximadamente 30°. La irradiación de las muestras con luz ultravioleta UVA modificó la interacción del agua con la superficie, convirtiendo las capas en superhidrofílicas, con ángulos por debajo de 5° (Figura 80).



Figura 80: Secuencia de ángulo de contacto del agua sobre una capa de TiO_2 típica después de la irradiación de la muestra (UVA).

5.6.2 Efecto de la modificación de las muestras sobre la actividad fotocatalítica.

5.6.2.1 <u>TiO₂ modificado con plata.</u>

La actividad de las muestras de TiO_2 estimada, durante la fotodegradación del ácido esteárico, varía en función de factores como la cristalinidad, el grosor de la capa, etc. Los materiales depositados por CVD presentan a menudo un crecimiento orientado preferencial que depende del sustrato empleado. En el caso de las capas de TiO_2 anatasa sobre vidrio flotante, es común observar un decrecimiento importante del pico principal de difracción (1 0 1) y una intensificación del pico (2 1 1) en los patrones de difracción (Figura 81).



Figura 81: Patrones de difracción de las muestras de TiO_2 empleadas en la fotodeposición de plata.

Los patrones indican una clara orientación preferencial en la estructura del compuesto, con intensidades inusuales de los picos (1 0 1) y (2 1 1). Las muestras (AgTiO-XX) indican el tiempo (en minutos) de deposición de la plata.

Esta heterogeneidad en la cristalinidad de las muestras afecta a su actividad fotocatalítica, como se deduce de las actividades iniciales en la Figura 82 (a). Cinco muestras se emplearon en la fotodeposición de plata, con tiempos de deposición de 15, 30, 45, 60 y 75 min., respectivamente. Es destacable observar, que la actividad de las muestras disminuye drásticamente con niveles relativamente bajos de plata, en fotodeposiciones por debajo de 30 min, y parece aumentar en las muestras fotodepositadas a 45 y 60 min. La curva de actividad relativa, definida como el cambio de actividad antes y después de la fotodeposición de plata, destaca una posible carga óptima de plata a 60 min. de exposición, tras la cual la actividad parece disminuir nuevamente (Figura 82 (b)).



Figura 82: a) Actividades de varias capas de TiO_2 depositadas por APCVD antes y después de la fotodeposición de plata. Los tiempos de fotodeposición se incluyen en el código de muestra, AgTiO-XX (min.). b) Curva de cambio de actividad antes y después de la fotodeposición de plata.

Una carga metálica excesivamente elevada sobre la superficie del fotocatalizador, puede ejercer un efecto pantalla sobre los fotones incidentes y, como consecuencia, afectar a la actividad aparente de la muestra. Esto último, podría explicar un más que probable descenso en la actividad, tras un tiempo de fotodeposición de plata superior a los 60 min. Sin embargo, la caída de la actividad, tras la primera media hora de fotodeposición, no está clara. Puede esperarse que la plata se deposite inicialmente sobre sitios activos del fotocatalizador, formando agregados que terminen desactivando su superficie en gran medida. Una fotodeposición subsecuente correspondiente al tiempo óptimo observado (45-60 min.), podría activar nuevos y múltiples sitios en la superficie impulsando la fotoactividad del sistema.

5.6.2.2 <u>*TiO₂ modificado con platino por pulverización catódica.*</u>

A diferencia de la fotodeposición, en la pulverización catódica, la deposición de metales no está relacionada con los sitios activos de la superficie del fotocatalizador. Como muestran las imágenes de SEM (Figura 83), el platino depositado forma una capa homogénea sobre la superficie de las muestras de TiO_2



Figura 83: Muestras de TiO₂ después de prolongada pulverización catódica de platino.

Los resultados obtenidos tras la deposición de platino en las muestras, parecen indicar, nuevamente, un descenso drástico de la actividad a bajos niveles de metal (Figura 84 (a)) y un cambio de actividad óptimo, después de un tiempo de deposición de 60 s (Figura 84 (b)). Sin embargo, una inspección detallada de la Figura 84 muestra unos valores de actividad equiparables (entre 0.04-0.08 cm⁻¹·h⁻¹), independientemente de la carga de platino en la muestra. También se observó un aumento del ángulo de contacto del agua (100-115°) después de la deposición de platino que, sin embargo, no cambió tras un periodo prolongado de irradiación de la muestra.



Figura 84: a) Actividades de varias capas de TiO_2 antes y después de la pulverización catódica de platino. Los tiempos de deposición se incluyen en el código de muestra, PtTiO-XX (s). b) Curva de cambio de actividad antes y después de la deposición de platino.

5.6.2.3 <u>TiO₂ modificado con platino por AACVD.</u>

Tanto la fotodeposición como la pulverización catódica, dieron lugar a muestras modificadas de TiO_2 poco robustas y que, desgraciadamente experimentan lixiviación de metales durante su evaluación fotocatalítica. Como se ha comentado anteriormente, la deposición de metales por medio de AACVD ofrece gran potencial sobre el control y naturaleza de la carga de metal, y permite establecer las condiciones adecuadas para la síntesis de muestras modificadas robustas.

En concreto, en este trabajo se inició la exploración de condiciones experimentales que permitan decorar la superficie del TiO_2 con nanopartículas de

platino, con cantidades mínimas de carga del metal. La carga de metal depositado en las muestras se estudió mediante SEM en modo de retrodifusión o *back-scattering* (BSE), donde la intensidad de la señal está directamente relacionada con el numero atómico (Z) de los elementos en la muestra. En las imágenes de BSE-SEM (Figura 85) las zonas brillantes corresponden a elementos pesados (en este caso Pt) y las oscuras al TiO₂. Desgraciadamente, las condiciones estudiadas para la deposición del platino por AACVD resultaron en una distribución muy heterogénea del metal, formando grandes agregados, como puede observarse en la Figura 85 (a-b).



Figura 85: Imágenes de BSE-SEM de TiO_2 tras la deposición de platino (partículas brillantes) por AACVD.

Una dilución del precursor de platino en la mezcla, provocó una distribución de este metal más homogénea y, ampliamente repartida sobre la muestra (Figura 85 (c-d)). Al aumentar la carga de platino, se incrementa el número y el tamaño promedio de las partículas del metal (la reducción de cationes de platino se produce preferentemente sobre otras partículas de platino, previamente depositadas, aumentando el tamaño de los depósitos, fenómeno de nucleación inicial y, posterior, crecimiento). Como se sugirió, en el caso de las cantidades más pequeñas de plata, es posible que se produzca un envenenamiento de los sitios activos del TiO₂ debido a la deposición de estos agregados de platino, lo que explicaría la disminución de actividad fotocatalítica observada (Figura 86).



Figura 86: Actividad de las capas de TiO₂ antes y después de la deposición de platino por AACVD.

Finalmente, pudo observarse que las actividades de las películas obtenidas por la técnica APCVD fueron considerablemente mayores que las obtenidas usando muestras depositadas por AACVD (Figura 84 y Figura 86). Esto se debe, probablemente, al importante grosor de las capas de fotocatalizador, mayor que 1 µm, en el caso de las muestras de AACVD, lo que podría facilitar la recombinación de los pares fotodisociados durante la irradiación del semiconductor.

5.7 CONCLUSIONES.

- El uso de metanol como dispersante en la suspensión de TiO₂ produjo un aumento del tamaño promedio de agregados mayor que cuando se utilizó etanol. Esto se debe al mayor tamaño promedio de los clústeres formados por enlaces intermoleculares en el metanol en comparación con los que se forman entre las moléculas del etanol.
- La acidificación de la suspensión metanólica a valores de pH < pH_{PZC}, origina una repulsión electrostática entre las partículas, desplazando así la distribución de agregados hacia tamaños promedios inferiores a 5 μm.
- Al realizar una molienda al TiO₂ con un molino planetario se obtuvo un tamaño de agregados pequeño, pero al cambiar el dispersante por metanol no se observaron diferencias significativas en el tamaño de agregados.

- El efecto del dispersante sobre la masa desprendida y depositada fue diferente para cada catalizador. Mientras que en el TiO_2 no se observó diferencias en la cantidad de masa depositada entre los dispersantes, en el caso del P25 la cantidad de masa depositada fue mayor al usar etanol como dispersante y en el catalizador molido fue mayor al usar metanol. Sin embargo, para todos los catalizadores e independientemente del tipo de dispersante, se observó un aumento en la cantidad de masa depositada con el aumento del número de recubrimientos.
- Las películas obtenidas empleando metanol como dispersante presentaban mejor adherencia y, por tanto, una menor cantidad de masa desprendida de fotocatalizador, después de los lavados con agua desionizada.
- Cuando se usaba metanol como dispersante, las películas resultaron ser menos activas que las realizadas con etanol. Esto indica que el menor tamaño de agregados mejora la fotoactividad de las películas al incrementarse el área expuesta.
- Al aplicar un tratamiento térmico a 450°C a las películas, se obtuvo, por lo general, una mejor adherencia entre el TiO₂ y el sustrato, debido a la sinterización entre el vidrio y el TiO₂ creando enlaces más fuertes, a excepción del TiO₂ donde no se logró ninguna mejora.
- La calcinación afectó a la composición de antasa y rutilo en algunas muestras.
- El efecto de la molienda no produjo ninguna alteración entre las fases de anatasa y rutilo. Aunque sí, se observó un ligero aumento en el volumen de poros y en el área específica en los catalizadores sometidos a molienda, debido a la mayor disgregación de las partículas por la rotura mecánica.
- La calcinación afectó a la actividad de los catalizadores de manera diferente. En el TiO₂-M, la actividad en la oxidación fotocatalítica del PHL, disminuyó, mientras que en el P25 aumento 2.55 veces. Esto último podría deberse a un aumento en la capacidad de adsorción de oxígeno en la superficie del fotocatalizador. En el caso del catalizador TiO₂-M, la disminución de la actividad fotocatalítica, al someterlo a calcinación, se produjo con independencia del tipo de dispersante usado. Este hecho pudiera deberse, al aumento del tamaño promedio de los agregados de TiO₂, cuando se incrementa la temperatura, probablemente por un efecto de sinterización.

- La modificación de la rugosidad del soporte mediante el granallado del mismo supuso un incremento en la cantidad de masa de catalizador depositada, pero también a un debilitamiento de la adhesión. Esta peor adhesión de la película, al usar un soporte más rugoso (granallado), puede ser debido al incremento del peso de la capa de catalizador por el correspondiente aumento en la cantidad de masa depositada sobre el soporte.
- Se han realizado ensayos de la actividad de las películas, con sus características previamente optimizadas, para la reacción de oxidación fotocatalítica aplicada sobre los contaminantes PHL, DCF e IP. Se observó un aumento en la eficiencia fotocatalítica de los depósitos, con la disminución del tamaño de los agregados de TiO₂, para todos los compuestos estudiados. El PHL y el DCF, mostraron mayores porcentajes de mineralización, que el IP. La actividad con la película más fotoactiva (TiO₂-MeOH/HNO₃), se mantuvo constante después de 5 reúsos, para todos los compuestos estudiados.
- Las muestras obtenidas por la técnica APCVD han resultado ser más fotoactivas que las obtenidas por AACVD, debido a que estás últimas eran menos cristalinas según los espectros obtenidos por Raman.
- La fotodeposición de Pt sobre las muestras, ya fuese mediante pulverización catódica (*sputtering*), o bien, empleando AACVD, reflejaron una saturación de los sitios activos del catalizador lo que implicó un drástico descenso de la actividad. Además, se ha observado que, a medida que se incrementó el tiempo de exposición con Pt, usando pulverización, la actividad decreció linealmente. Un comportamiento similar se observó en el caso de los ensayos realizados con las muestras de APCVD fotodepositadas con Ag.
- Las técnicas AACVD y APCVD, a pesar de producir películas menos fotoactivas que las obtenidas por *dip-coating* [216], son muy prometedoras, debido a que presentan una alta adherencia del TiO₂, lo que no sucede en las películas obtenidas por el método de *dip-coating*. Además, se obtienen películas más hidrofóbicas lo que resulta ideal para su empleo en auto limpieza de cristales, debido a que las gotas de agua resbalan por su superficie y no se adhieren como lo harían en las superficies altamente hidrofílicas obtenidas por *dip-coating*.

CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SISTEMAS GASEOSOS.

CAPÍTULO 6: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS EN SISTEMAS GASEOSOS.

6.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos durante la fotoxidación de tolueno gaseoso, usando fotocatalizadores basados en TiO₂. Se han tenido en cuenta varias consideraciones como son: El establecimiento de los parámetros de operación, el efecto de la humedad, la incorporación de metales en el catalizador, y las diferentes propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores (área superficial, tamaño del dominio cristalino y composición de fases) sobre la mineralización del tolueno.

Es bien conocido que realizar la optimización de los parámetros de operación a un determinado reactor, puede reducir el tiempo a emplear en el tratamiento fotocatalítico, reduciéndose así los costes generales de la operación, entre los que cabe citar, por ejemplo, los derivados de la energía. Por ello, se ha considerado importante dedicar los primeros apartados del capítulo 6, a tal fin. En la literatura se pueden encontrar varias referencias [217, 218], respecto a la importancia de la presencia de humedad sobre la fotoxidación del tolueno, pues favorece la producción de radicales •OH, que pueden oxidar a las moléculas de tolueno completamente a CO₂. Sin embargo, un exceso de humedad puede inhibir el proceso fotocatalítico, debido a que las moléculas de agua forman capas sobre la superficie del TiO₂ retardando o impidiendo el acceso de moléculas de tolueno y/o sus intermedios a la superficie reactiva del TiO₂ [219, 220].

La adición de métales al TiO₂ presenta la ventaja de disminuir la velocidad de recombinación por captación de electrones, permitiendo una mejor separación de las cargas fotogeneradas [79], y favorece la generación de radicales hidroxilo a través de la reacción con peróxido de hidrógeno producido por fotorreducción de oxígeno [132]. Por ello no es de extrañar la mejora en la fotoxidación del tolueno encontrada por varios autores al usar TiO₂ modificado con metales[221-223]. En este capítulo, se muestran los resultados del empleo de TiO₂ modificado con Pt, Pd y Ag con 1% y 2% en peso de

carga de metal, sobre la fotoxidación del tolueno. En el presente capítulo, se analizan varias características de los fotocatalizadores, como: el aumento de área superficial, lo que implica un aumento en la porosidad del catalizador y supone un aumento en la conversión del tolueno [224]; el pequeño tamaño de dominio cristalino que aumenta la eficiencia fotocatalítica debido a la mayor presencia de átomos en esquinas y bordes, permitiendo la fotogeneración de iones $O_2^{\bullet-}$ y radicales HO_2^{\bullet} [225]; el mayor porcentaje de fase anatasa en el TiO₂, que es considerada como la fase más activa del TiO₂ [226] y puede favorecer la fotoxidación del tolueno y el efecto de especies arilo carboxilatos en la superficie de TiO₂, sobre la fotoxidación del tolueno.

Además, se ha hecho un estudio de la superficie de varios fotocatalizadores mediante FT-IR, para obtener una mejor comprensión de los intermedios generados durante la fotoxidación del tolueno y como evolucionan con el tiempo de irradiación.

6.2 ESTUDIOS PRELIMINARES EN LOS EXPERIMENTOS CON TOLUENO.

En los primeros experimentos de eliminación de tolueno, con el reactor descrito en el apartado 2.3.1.2.1, se realizaron ensayos de flujo de tolueno, en ausencia y en presencia de catalizador, con la intención de establecer las condiciones de trabajo. El catalizador se depositó sobre un soporte de vidrio. Las dimensiones del reactor utilizado fueron idénticas a las del empleado en los experimentos en medio acuoso. La concentración inicial de partida de tolueno fue de 5 ppm_V. Antes de dar comienzo a los diferentes experimentos, se realizaron pruebas de estabilidad del reactor, con un doble objetivo: detectar posibles fugas de tolueno y determinar el tiempo de estabilización. En este último caso, se ha denominado tiempo de estabilización, al tiempo necesario para que el flujo de tolueno, se mezcle de forma homogénea con el aire, hasta alcanzar la concentración estable esperada. El tiempo de estabilización para alcanzar la concentración de tolueno de 5 ppm_v fue de 1h.

6.2.1 Fotólisis.

Los experimentos de fotólisis se realizaron al 0% y 65% de humedad relativa (RH) y los resultados se muestran en la Figura 87. En ella, se puede observar como la
concentración de tolueno es algo inferior, durante el tiempo de oscuridad cuando la humedad relativa es del 65% en comparación con los experimentos sin presencia de humedad. Este efecto se atribuye a un proceso de dilución.



Figura 87: Estudio de fotólisis para 5 ppm_V de tolueno en el fotorreactor continuo tubular a 0% y 65% de humedad relativa (RH).

Esto podría indicar que las moléculas de tolueno se estén disolviendo en las gotas de vapor de agua condensado. Sin embargo, durante el tiempo de irradiación, no se observó fotólisis en ninguno de los dos casos.

6.2.2 Saturación de tolueno sobre los fotocatalizadores.

Se ha empleado el número de ciclos óptimo para la deposición del catalizador sobre el tubo de vidrio, que previamente se determinó en los estudios realizados usando el método *dip-coating* que se detallan en el apartado 4.3 (80 ciclos). El catalizador utilizado para tal fin ha sido el P25, en ausencia de humedad y los resultados se muestran en la Figura 88. La cantidad de masa depositada a 80 ciclos de recubrimiento, fue de 55 mg (ver apartado 4.3). El tiempo de saturación de tolueno no se alcanzó en las 11 h. en que el reactor permaneció en oscuridad. Si se extrapola este resultado, se puede aproximar que el tiempo de saturación se alcanzaría en 55 h., algo inviable para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos planteados. Esto supone que una cantidad de masa igual o superior a 55 mg de P25, es una cantidad desproporcionada para los objetivos

experimentales planteados en el desarrollo de este Trabajo de Tesis Doctoral, donde reducir el tiempo de tratamiento, obviamente, es una prioridad.



Figura 88: Tiempo de saturación del tolueno sobre el catalizador P25 para diferentes cargas de catalizador (diferente número de ciclos).

Con objeto de reducir el tiempo de saturación, se empleó una película con menor número de ciclos (40 ciclos), en este caso la cantidad de masa depositada de P25 fue de 10 mg. En la Figura 88, se observa que, a pesar de la diminución en la masa del depósito (10 mg), la cantidad de tolueno adsorbido, no difiere mucho de la observada durante la experiencia con mayor cantidad, de masa de catalizador depositado (55 mg), y sigue, sin alcanzarse la saturación en las 11h. de oscuridad. En esta tesitura, las únicas opciones fueron: disminuir la masa de catalizador o aumentar la concentración de tolueno. Finalmente, se optó por realizar 5 ciclos de recubrimiento con el fotocatalizador P25, reduciéndose la masa depositada a 2 mg, y se estudió el tiempo de saturación de tolueno, a dos valores de concentración diferentes: 25 ppmy y 15 ppmy. La concentración de 5 ppm_v, fue desestimada debido a que durante la reacción fotocatalítica, la concentración de intermedios de tolueno fue muy baja como para que pudiesen ser detectados en el sistema GC-MS/MS, por encima del ruido de fondo. En la Figura 89, se muestran los resultados de la saturación del tolueno para 2 mg de P25, sin humedad, donde se puede observar que el tiempo de saturación fue 75 min. y 105 min. para 15 $ppm_V y$ 25 ppm_V de tolueno, respectivamente.



Figura 89: Saturación de tolueno (15 $ppm_V y 25 ppm_V$) sobre 2 mg de catalizador P25 sin humedad (0%RH).

Estos resultados han permitido establecer, una concentración de tolueno de trabajo de 15 ppm_v, una cantidad de masa de catalizador depositado de 2 mg y un tiempo de saturación (en oscuridad) de 75 min. Sin embargo, este tiempo de saturación es demasiado largo, por lo que se ha empleado un reactor tubular de dimensiones más pequeñas, descrito en el apartado 2.3.1.2.2. Al usar un reactor de dimensiones más pequeñas, se ha conseguido reducir el tiempo de estabilización, a la mitad, de esta manera ha sido posible realizar los estudios fotocatalíticos en una escala de tiempo razonable (Figura 90).



Figura 90: Tiempo de estabilización en el reactor fotocatalítico descrito en el apartado 2.3.1.2.2.

Esta diminución en el tiempo de estabilización, también puede disminuir el tiempo de saturación. Además, esto último puede ser diferente dependiendo del tipo de catalizador por lo que en los experimentos detallados en los apartados siguientes y los contemplados en todo el capítulo 6, se incluye la determinación del tiempo de saturación dependiendo del tipo de catalizador y las condiciones de trabajo (vía húmeda y vía seca).

La variación en las dimensiones del reactor, unido al aumento de concentración de tolueno (15 ppm_V) pueden afectar a la fotólisis del tolueno. En la Figura 91 se observa que el tiempo de estabilización, durante el periodo en oscuridad, se mantuvo, cuando las condiciones de operación estaban fijadas en ausencia de humedad. En cambio, se incrementó al doble en presencia de humedad. Estos resultados indican, tal y como se había mencionado anteriormente, un posible efecto de dilución del tolueno en las gotas de vapor de agua condensadas.



Figura 91: Fotólisis de 15 ppm_V de tolueno en el reactor, descrito en el apartado 2.3.1.2.2, en vía húmeda y en vía seca.

La nueva configuración del reactor favorece la fotólisis del tolueno en ambas vías, aunque en presencia de humedad este efecto se hace más notorio. Sin embargo, este proceso no perdura en el tiempo y, al cabo de 90 min de haber comenzado a irradiar, se restablece el valor nominal de la concentración de tolueno. Esto puede deberse al continuo flujo de tolueno y el restablecimiento de un nuevo equilibrio entre el número de moléculas de tolueno eliminadas por fotólisis y el número de moléculas de tolueno suministradas continuamente al reactor, haciendo que la fotólisis a partir de los 90 min deje de tener importancia significativa.

6.3 EFECTO DE METALES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL TOLUENO.

6.3.1 Análisis SEM de las películas de TiO₂.

Las películas de TiO₂ modificadas y sin modificar con metales, se estudiaron mediante SEM. En la Figura 92, se muestran las imágenes de las películas de catalizador sin modificar. En ellas se puede observar que el espesor de la película es irregular y varía desde $3-5\mu m$. Además, se observa la presencia de grandes y pequeños agregados, estando los más grandes dispersos sobre la película.

CAPITULO 6



Figura 92: Imágenes SEM: a) espesor y b) superficie de la película de TiO₂.

En la Figura 93, se muestran las imágenes de SEM de los fotocatalizadores fotodepositados con metales. Los agregados de TiO₂ están heterogéneamente dispersos. En la muestra TiO₂-1%Ag, se observan grandes agregados, mientras que en la muestra TiO₂-2%Ag, los agregados eran más pequeños y más dispersos.

Las muestras de TiO₂-1%Pd, TiO₂-2%Ag y TiO₂-2%Pt presentaron una distribución de agregados más homogénea.



Figura 93: Imágenes SEM de las películas con los catalizadores fotodepositados con metales: TiO₂-1%Ag, TiO₂-1%Pd, TiO₂-1%Pt, TiO₂-2%Ag, TiO₂-2%Pd y TiO₂-2%Pt.

El tamaño promedio de agregados parece aumentar con el aumento de la carga del metal, desde 1% al 2 % en peso, este es el caso del paladio y el platino. En este último caso (TiO₂-2%Pt), los agregados están mejor distribuidos que para el TiO₂-2%Pd, donde los agregados se concentran específicamente en algunas zonas.

Los espesores de las muestras fueron irregulares y menores que los encontrados para el catalizador sin modificar, oscilando entre $0.3-3 \mu m$.

6.3.2 Efecto de la humedad en la oxidación fotocatalítica del tolueno (TiO₂).

Antes de estudiar el efecto de los metales en la oxidación fotocatalítica del tolueno, se han estudiado las condiciones óptimas de humedad relativa (RH) utilizando el catalizador sin modificar (TiO2). Para ello, se han empleado tres valores de humedad relativa (65%, 20% y 1.6%) en los ensayos que se realizaron usando el reactor fotocatalítico que se describió en el apartado 2.3.1.2.2. Se empleó el catalizador sintetizado en el laboratorio TiO₂ e inmovilizado sobre el soporte Pyrex mediante la técnica *dip-coating*, con 2 ciclos de recubrimiento para obtener una masa aproximada de 2 mg. La concentración de tolueno ensayada se estableció en 15 ppmy. Los resultados se muestran en la Figura 94. En el tiempo de saturación (sin luz), la cantidad de tolueno que fue capaz de admitir el TiO₂ se incrementó con la humedad relativa al 20% (RH) (Figura 94), lo que indica que debe existir un cambio en el modo en el que el tolueno se adsorbe en la presencia de humedad. Estudios de FTIR in situ [227] demuestran que el tolueno es adsorbido en una orientación plana con su anillo paralelo a la superficie del catalizador a través la formación de un complejo $d-\pi$ con los átomos de Ti en estado de oxidación (IV) en la red, sobre todo si la superficie del fotocatalizador está deshidroxilada. En caso contrario, podría formar un complejo de retrodonación tipo π -OH. Estos resultados indican que la presencia de una humedad relativa, (RH), distinta de cero (vía húmeda), podría afectar en el modo de adsorción del tolueno, e inducir, en consecuencia, un cambio en las etapas de los mecanismos de reacción implicados. En los estudios de Nagao et al. [227], pudo observarse que la interacción entre grupos hidroxilos superficiales en muestras de TiO₂ (100% rutilo) y el tolueno resultaron más fuertes que para el benceno, debido a la naturaleza dadora de electrones del grupo CH₃, que introduce electrones en el anillo bencénico por hiperconjugación, lo que genera una mayor densidad electrónica en el anillo aromático, favoreciendo una interacción más fuerte con los grupos OH superficiales enlazados a los átomos de Ti, formando complejo tipo π -OH-Ti.

CAPITULO 6

Sin embargo, al incrementar la humedad relativa al 65%, se observó un descenso en la adsorción de tolueno, probablemente debido al exceso de capas de agua formadas sobre la superficie del fotocatalizador que podrían impedir el acceso de estas moléculas, hacia la superficie [219, 220].



Figura 94: Degradación fotocatalítica de tolueno a tres valores de humedad relativa (65%, 20% y 1.6%).

Al encender las lámparas de UV, la concentración de tolueno cayó drásticamente en los tres casos (Figura 94), debido a la transformación de tolueno, en benzaldehído (BZH), ácido benzoico (Ac. BZC), benceno (BZ) y finalmente CO_2 por rotura del anillo. Tal y como se muestra en la Figura 95:

CAPITULO 6



Figura 95: Mecanismo de oxidación fotocatalítica del tolueno[219].

La adición de un radical [•]OH al anillo aromático del tolueno conduce, o bien a la formación de cresoles (o, m, p-cresol), o bien, por la abstracción de un H del grupo metil del tolueno, da lugar al alcohol bencílico (Alc. BZL), mediante una etapa de terminación en un mecanismo en radicales libres. Este último se puede oxidar a benzaldehído (BZH) y seguidamente a ácido benzoico (Ac. BZC) que dará lugar finalmente a benceno (BZ) y CO₂ [219].

Sin embargo, cuando la RH es muy pequeña, en torno al 1.6%, la concentración de tolueno comienza a aumentar nuevamente, pasados 30 min. Esto podría deberse a una desactivación del catalizador, provocada por la fuerte adsorción de los intermedios sobre la superficie del TiO₂, especialmente por el BZH, BZ y el Ac. BZC [219, 228]. Dicho fenómeno es observable por un cambio de color del TiO₂ que pasa del blanco al amarillo [229].

Antes de producirse la desactivación, se puede observar un pico máximo de CO_2 (Figura 96) y un valor de concentración bajísima de BZ en el nivel de trazas, no detectándose el BZH, lo que indica que el BZH generado, además de adsorberse sobre la superficie del TiO₂, se transforma finalmente en BZ. En porcentajes tan bajos de humedad, los grupos hidroxilos consumidos no pueden regenerarse, por lo que el BZH no puede seguir transformándose en BZ y se acumula sobre la superficie del TiO₂. Cuando el TiO_2 no admite más cantidad de BZH es cuando vemos incrementarse la concentración de BZH y la de tolueno. Indicando que se ha producido la desactivación.



Figura 96: Intermedios de fotodegradación del tolueno con el catalizador TiO₂, (BZ: Benceno; BZH: Benzaldehído).

De acuerdo con la literatura, se puede observar que la presencia de humedad mejora la degradación de tolueno [217, 218], debido a la mayor producción de radicales [•]OH. Esto puede observarse en la Figura 94 donde al incrementarse la humedad relativa desde el 1.6% al 20% la eliminación de tolueno aumentó y la desactivación ocurrió más tarde, en concreto al cabo de 120 min. Siendo en ese tiempo (120 min.), donde comenzó a verse el BZH, aumentando su concentración progresivamente (Figura 96). El diferente rendimiento de ambos procesos (20% y 1.6% RH) puede observarse en la diferencia de las concentraciones de CO₂, que fue mayor en presencia del 20% RH.

Cuando la humedad relativa aumentó hasta el 65% la eliminación de tolueno fue completa y se mantuvo durante todo el experimento sin llegar a sufrir desactivación. Sin embargo, no se registraron intermedios en los cromatogramas durante el experimento, bien porque, éstos se estaban adsorbiendo sobre la superficie del TiO₂ o porque fueron mineralizados completamente a CO₂. Tampoco se detectó CO₂ durante el tratamiento fotocatalítico. En tales condiciones, el CO₂ se podría estar adsorbiendo sobre la superficie del TiO₂ en forma de carbonatos. Se analizaron varios espectros FT-IR correspondientes al mismo tiempo de reacción (30 min.) en 4 reutilizaciones de la película de TiO₂, con valores de humedad relativa comprendidos entre el 65% y el 100%, tras la fotoxidación tolueno. El procedimiento llevado a cabo para estas experiencias puede consultarse en el apartado 2.3.2. En los interferogramas obtenidos, se observaron la aparición de varias bandas a 1694, 1600, 1409, 1214 y 1154 cm⁻¹. La intensidad de éstas se incrementó con el aumento de los ciclos de reúso del catalizador, indicando, claramente, que se tratan de seañales asociadas a especies intermedias que se forman durante la fotoxidación del tolueno, y que se acumulan sobre la superficie del TiO₂. Sin embargo, los niveles de cuantificación de estos intermedios estaban muy por debajo de los niveles de detección, de forma que fue imposible una posterior identificación eficiente. Como es lógico, estos resultados sugieren que no se alcanzó la mineralización completa del tolueno.

6.3.2.1 <u>Reutilizaciones de la película TiO₂ al 65%RH.</u>

Se realizaron tres reúsos con la película de catalizador TiO₂ al 65% de RH (Figura 97), donde no se observó ni desactivación y ni se detectaron intermedios de degradación por GC-MS/MS durante el tiempo que duraron los experimentos. Sin embargo, al terminar el experimento, interrumpiendo tanto la irradiación como el flujo de tolueno, se empezó a registrar trazas de BZ y BZH. La conclusión que se puede extraer de este hecho, es que el aumento de la humedad relativa, unido a que la superficie del TiO₂ se vuelve más hidrofílica al ser irradiado [230], puede favorecer la adsorción de los intermedios polares del tolueno sobre la superficie del catalizador, tales como el alcohol bencílico y el benzaldehído. Además, como demostraron en su trabajo Nagao et al. [227], existe una fuerte interacción entre el benceno y una superficie hidroxilada a través de la formación de interaciones tipo π -OH. En definitiva, la ausencia de irradiación, favorecerá la desorción de estos intermedios. Esto último permitió la detección de los intermedios por GC-MS/MS.



Figura 97: Reúsos del catalizador TiO₂ a 65% RH

En la Figura 98, se muestran los ciclos 2 y 3 antes y después de irradiar. En ella se puede observar que, al inicio del segundo y tercer ciclo, y durante el tiempo de oscuridad (momento en el cual se espera la saturación de tolueno), se detectaron concentraciones de BZ y BZH que son desorbidas desde la superficie del catalizador, probablemente favorecido por el arrastre del flujo de tolueno húmedo (65%RH), y que al comenzar la irradiación la concentración de los intermedios disminuye progresivamente. En este punto, no se puede discernir si la diminución de concentración de estos productos de degradación se debe a la adsorción sobre el TiO₂ o porque están siendo mineralizados a CO_2 durante la irradiación.



Figura 98: Evolución de intermedios en los reúsos del catalizador TiO_2 a 65%RH; ciclos 2 y 3 antes y después de irradiar (BZ: Benceno; BZH: Benzaldehído).

6.3.3 Efecto de los metales en la oxidación fotocatalítica del Tolueno (RH 20%).

La Figura 99 muestra la evolución de la concentración del tolueno durante su oxidación fotocatalítica en presencia de humedad (RH 20%) usando los catalizadores fotodepositados al 1% en peso de Pd, Pt, Ag y el catalizador sin modificar TiO₂. En la Figura 99, se puede observar que la saturación de la superficie de los fotocatalizadores por la adsorción de moléculas de tolueno se produjo antes al usar los fotocatalizadores modificados con Pt, Pd y Ag al 1% en peso de carga de metal. Este hecho, sugiere una reducción de la capacidad de adsorción del tolueno sobre el TiO₂ modificado con partículas metálicas, probablemente debido a un bloqueo de la superficie del fotocatalizador por dichas partículas, que impiden la adsorción eficiente del tolueno. La saturación se alcanzó más rapidamente en los fotocatalizadores modificados con plata y platino que para el de paladio.

Este hecho, difiere de lo que se ha encontrado publicado en la bibliografía por algunos autores, que afirman que existe un aumento significativo en la capacidad de adsorción de los catalizadores cuando éstos se modifican superficialmente con partículas metálicas [193]. Además, el aumento en el carácter hidrofóbico de la superficie del TiO₂ modificada no ha provocado, como se esperaría, un aumento en la cantidad de tolueno adsorbido, como se indica en la literatura investigada [231].

En la Figura 99, se observa una desactivación a los 110 min para el catalizador fotodepositado con plata, la cual es mucho más pronunciada para este catalizador que para el catalizador sin modificar (TiO₂). Esto hace evidente un empeoramiento de la oxidación fotocatalítica del tolueno al usar 1% en peso de plata. Este hecho contradice lo encontrado en la literatura donde tanto depósitos de plata (Ag^0), como la presencia de mezclas de Ag^0 y Ag_2O , mejoran la tasa de oxidación fotocatalítica del tolueno [231, 232].



Figura 99: Degradación fotocatalítica de tolueno con humedad relativa 20% usando el catalizador TiO_2 y los catalizadores fotodepositados al 1% en peso de metal (Pt, Pd y Ag).

Por otro lado, los catalizadores fotodepositados con paladio y platino presentaron mayor actividad fotocatalítica en la degradación de tolueno. En el caso de la muestra TiO₂-1%Pd la mejora en la tasa de eliminación del tolueno con respecto al empleo del catalizador sin modificar, puede deberse a la distribución de agregados más homogénea observada en la muestra con paladio (Figura 93).

En la Figura 100, se puede observar que la producción de CO₂ aumenta en el siguiente orden: TiO₂-1%Pd > TiO₂-1%Pt > TiO₂-1%Ag \approx TiO₂. La producción de CO₂ fue constante durante todo el tiempo del experimento para todos los catalizadores utilizados excepto para el catalizador TiO₂-1%Ag, donde a los 260 min la producción de CO₂ fue nula. Esto último unido a la detección de BZ (a los 120 min.) y BZH (a los 130

min.) y el crecimiento de la concentración de ambos para el catalizador TiO_2 -1%Ag (Figura 101), es una prueba irrefutable de la escasa mineralización de tolueno al usar este fotocatalizador. Para el resto de catalizadores fotodepositados al 1% en peso de metal y a RH 20% no se encontró ni BZ ni BZH, lo que puede indicar una conversión del 100% de tolueno en CO₂.



Figura 100: Evolución de la producción de CO_2 en la oxidación fotocatalítica del tolueno con RH 20% usando el catalizador Ti O_2 y los catalizadores fotodepositados al 1% en peso de metal (Pt, Pd y Ag).



Figura 101: Evolución de la producción del BZ en la oxidación fotocatalítica del tolueno con RH 20% usando el catalizador TiO_2 -1%Ag, (BZ: Benceno; BZH: Benzaldehído).

En Figura 102, se observa la evolución con el tiempo de la concentración de tolueno durante el tratamiento fotocatalítico, al usar los catalizadores fotodepositados al 2% en peso de metal (Pt, Pd y Ag) y el catalizador sin modificar. En ella, se puede apreciar que la saturación de tolueno con los catalizadores fotodepositados con metales, se alcanzó a un tiempo menor con respecto al obtenido con el catalizador sin modificar (Figura 99), indicando una saturación más rápida y por lo tanto una menor adsorción.

En cuanto a la fotoactividad de los catalizadores se encontró que aumentaba en el orden: TiO₂-2%Pt > TiO₂-2%Ag > TiO₂ > TiO₂-2%Pd. En la Figura 102, se muestra que al incrementarse la carga de metal en el catalizador desde 1% a 2% (en peso), se produce una desactivación casi inmediata para el catalizador con paladio, seguido del platino y la plata. Esto puede ser debido a un exceso de depósitos metálicos al duplicar la carga de metal, como se vio en la Figura 29. Estos depósitos pueden bloquear los sitios activos en la superficie del TiO₂ provocando una disminución de la actividad fotocatalítica del catalizador, bien porque impiden el acceso de las moléculas a su superficie, o bien porque las nanopartículas de metal dispersan la luz [61, 233, 234]. Además, las partículas metálicas pueden actuar como centros de recombinación para los electrones y huecos resultando nuevamente en un decrecimiento de la actividad fotocatalítica [84].



Figura 102: Degradación fotocatalítica de tolueno con humedad relativa 20% usando el catalizador TiO_2 y los catalizadores fotodepositados al 2% en peso de metal (Pt, Pd y Ag).

Hay que destacar que entre el catalizador al 1% de Ag y el 2% (en peso) de Ag se ha producido una mejora, ya que la desactivación se produjo en un tiempo más largo para el catalizador al 2% en peso de Ag. Esto puede explicarse por la diferencia de estados de oxidación de los metales. El catalizador al 1% en peso de Ag, presentó óxidos de plata además de partículas de plata reducida. Al incrementarse la carga de plata al 2% en peso, también se incrementó la presencia de partículas de plata, lo que podría favorecer la generación de radicales [•]OH por la vía de formación del anión radical superóxido. Si observamos los resultados de la Figura 99, se puede ver que los catalizadores fotodepositados con metales Pt y Pd presentaron mejor tasa de eliminación tanto del tolueno como de intermedios. Si consideramos que en ambos casos los metales están reducidos, como se vio en el apartado 3.4, esto sugiere que la eliminación de tolueno está influenciada por la vía del anión superóxido. Además, la muestra TiO₂-2% Ag presentó una distribución de agregados más homogénea (Figura 93), lo que se puede asociar a la mejor actividad fotocatalítica.

En la Figura 103, se puede observar que la mayor producción de CO_2 fue encontrada para el catalizador TiO₂-2%Pt. Además, no se detectó BZ, ni BZH en la oxidación fotocatalítica de tolueno al usar este catalizador, demostrando que se consigue mineralizar completamente el tolueno, hasta que se desactiva el catalizador (310 min.).



Figura 103: Evolución de la producción de CO_2 en la oxidación fotocatalítica del tolueno con RH 20% usando el catalizador Ti O_2 y los catalizadores fotodepositados al 2% en peso de metal (Pt, Pd y Ag).

El resto de catalizadores presentaron una producción de CO_2 muy similar (Figura 103). En la Figura 104, se muestra que durante la oxidación fotocatalítica del tolueno se detectó BZH al usar los catalizadores fotodepositados con Pd y Ag al 2% en peso de metal, encontrándose la concentración más baja para este último. Además, también se detectó BZ al usar el catalizador TiO₂-2%Pd.



Figura 104: Evolución de la producción del BZ y BZH en la oxidación fotocatalítica del tolueno con RH 20% usando los catalizador TiO_2 -2%Pd y TiO_2 -2%Ag. (BZ: Benceno; BZH: Benzaldehído).

En la Figura 105, se muestran tres reutilizaciones a un 20% de humedad relativa, con el mejor catalizador (TiO₂-1%Pd), donde se observa que después de los reúsos el catalizador no se desactivó, convirtiendo, presuntamente, todo el tolueno en CO_2 . Además, se puede observar un descenso de la adsorción de tolueno en el fotocatalizador TiO₂-1%Pd con el número de reutilizaciones del fotocatalizador, probablemente debido a la acumulación de intermedios sobre la superficie del fotocatalizador.



Figura 105: Reutilizaciones con el catalizador TiO_2 -1%Pd en la oxidación fotocatalítica del tolueno al 20%RH: a) evolución de la concentración de tolueno en el tiempo de irradiación y b) evolución de CO₂ en el tiempo de irradiación.

6.4 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES COMERCIALES EN LA FOTOXIDACIÓN DE TOLUENO GASEOSO.

Existen números trabajos en la literatura sobre la fotoxidación de tolueno en fase gas por TiO₂, en los que se estudian diferentes aspectos, tales como: Las condiciones de la reacción, el mecanismo de fotoxidación [235], la desactivación del catalizador y su regeneración [236], el uso de diferentes tipos de fuentes de UV [237], etc. Sin embargo, se han podido encontrar muy pocos resultados [226] relacionados con el papel que juegan las características de las partículas (la composición de las fases, el tamaño promedio del dominio cristalino, la hidrofobicidad, etc.) en la fotoxidación del tolueno.

En los sucesivos apartados, se muestra el estudio de la fotoxidación de tolueno en fase gaseosa mediante el empleo de fotocatalizadores comerciales: Evonik P25, Aldrich (ALD), Evonik P90, Millenium PC100 y Millenium PC500, que difieren en su área superficial, composición de fases y tamaño de dominio cristalino. En la Tabla 22 se resumen las propiedades físicoquímicas de los catalizadores comerciales utilizados en este estudio.

Tabla 22: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores comerciales utilizados en la fotoxidación de tolueno.

Catalizadores	$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1})$	Anatasa (%)	Tamaño del dominio cristalino (nm)	Ref.
P25	49	75	20	[122]
ALD	42.6	100	21	[238]
P90	90	86	15	[122]
PC100	90	100	15	[122]
PC500	358	100	7	[238]

En estos estudios la concentración inicial de tolueno fue de 15 ppm_V y fueron realizados en condiciones de baja humedad relativa (1.6%RH) y con la humedad relativa óptima obtenida en el apartado 6.3.2 (20%RH). Tanto la metodología seguida como el tipo de reactor utilizado para estos experimentos fueron idénticos a los descrito en el apartado 2.3.1.2.2. Se realizaron 5 ciclos de recubrimiento con todos los fotocatalizadores comerciales empleando la técnica de *dip-coating*, (descrita en el apartado 2.2.3), con objeto de alcanzar 2 mg de catalizador (masa establecida en el apartado 6.2.2). La comparación entre las diferentes actividades fotocatalíticas de los fotocatalizadores fue posible al mantener constante la masa depositada (2 mg).

6.4.1 Caracterización superficial de los catalizadores comerciales soportados y sin soportar.

En la Figura 106 se muestran los espectros de FT-IR de los catalizadores comerciales tanto sin soportar como soportados sobre ventanas de CaF_2 , tal y como se indicó en el apartado 2.3.2. En ella se puede observar que la posición de la línea base baja cuando el catalizador esta inmovilizado, a excepción de los fotocatalizadores P90 y PC500. Esto puede deberse a una electrodonación al interactuar los fotocatalizadores

(P25, ALD y PC100) con el soporte de CaF_2 , dejando desocupados los niveles energéticos cercanos a la banda de conducción, algo que parece no suceder al emplear los fotocatalizadores P90 y PC500.



Figura 106: Espectros de FT-IR de los catalizadores comerciales sin soportar y soportados sobre CaF₂.

Sin embargo, el descenso de la línea base fue más acusado en el fotocatalizador ALD en un orden de 5.4 veces inferior, seguido del P25 donde la línea base disminuyó 2.34 veces al soportar el catalizador. En el resto de catalizadores el descenso de la línea base fue menos notable (Figura 106 (b)). En la Figura 106 (c), se observan dos bandas a 1456 cm⁻¹ y a 1329 cm⁻¹, que desaparecen al soportar el fotocatalizador PC500. Esto puede ser debido a una limpieza de estas especies por el contacto con el dispersante (etanol) empleado durante la deposición del TiO₂. La eliminación de dichas especies provoca un aumento de la hidroxilación superficial del fotocatalizador PC500.

Se han encontrado resultados similares en los trabajos publicados por J.M Díaz et al. [239], donde realizaron interferogramas por FT-IR sobre muestras de varios catalizadores comerciales en polvo: ALD, P25, PC100 y P90 entre otros. En este trabajo, encontraron que los catalizadores con la superficie más reducida, es decir, con una línea base más elevada en los interferogramas FT-IR, fueron: ALD > PC100 > P90 \approx P25. Los autores observaron, que los catalizadores con la superficie más reducida (ALD y PC100) fueron los que presentaron mayor velocidad de eliminación de amoníaco y etanol en fase gas. Además, atribuyeron que una superficie más reducida, tiene más probabilidades de presentar vacantes de oxígeno y/o mayor concentración de peróxido superficial. En el mencionado trabajo [239], describen algunas similitudes entre los catalizadores P25, PC100 y P90. En concreto, en las bandas atribuidas a las vibraciones v_3 (banda a 3000 cm⁻¹) y v_1 (banda a 3650 cm⁻¹), que aparecen muy próximas entre sí, cuya intensidad relativa fue muy superior en comparación con la v_2 (banda a 1640 cm⁻¹), lo que indica la presencia de varias capas de aguas interactuando mediante puentes de hidrógeno. En cuanto al catalizador ALD, la banda entre 3650 y 3000 cm⁻¹ puede atribuirse a moléculas de agua aisladas interactuando directamente mediante puentes de hidrógeno con la superficie del catalizador. La intensidad relativa da la banda correspondiente a los grupos OH aislados comparada con las bandas de agua en el catalizador ALD fue muy superior a la observada en los catalizadores P90, P25, y PC100. Esto sugiere un solapamiento de la intensa banda de agua generada por la fase rutilo o a que el ALD presente mayor número de defectos superficiales.

6.4.2 Análisis SEM de las películas.

En la Figura 107, se muestran imágenes SEM de las películas de los catalizadores comerciales. Las películas presentaron un relieve irregular que dio lugar a diferentes espesores en las películas: entre 1 y 2 μ m para el P25 y el ALD; entre 1.5 y 3 μ m para el PC100, entre 2 y 3 μ m para el P90 y entre 1.5 y 2.5 μ m para el PC500. La distribución de los agregados de TiO₂ sobre el soporte fue más homogénea en orden decreciente: P25 > PC500 > PC100 > P90 > ALD.



Figura 107: Imágenes SEM de las películas formadas con catalizadores comerciales.

El mayor tamaño de agregados fue encontrado en los fotocatalizadores con mayor área superficial (PC100, PC500 y P90). En cambio, los agregados de tamaño promedio inferiores fueron encontrados en el P25 y el ALD. En este último, se observaron agregados de gran tamaño, dispersos sobre la superficie del fotocatalizador.

6.4.3 Tiempo de saturación de tolueno en catalizadores comerciales.

El tiempo de saturación de tolueno en oscuridad fue diferente para cada catalizador. En la Figura 108, se muestra la evolución del tolueno en el tiempo durante el ensayo de adsorción en oscuridad a 1.6%RH y 20% RH para los fotocatalizadores comerciales estudiados. En los instantes iniciales (0-30 min.), cuando la humedad relativa fue del 1.6%, la concentración de tolueno fue menor que cuando la humedad relativa era del 20%, para todos los catalizadores estudiados. Este comportamiento ya se había observado en el apartado 6.2.2. Esto indica que el tolueno puede estar diluyéndose

en las gotas de vapor de agua condensadas. Observando el comportamiento de los catalizadores, aparecen dos hechos destacables y que son claramente diferentes: Uno de ellos es que el tiempo de saturación observado fue similar para ambas condiciones de humedad relativa (P25, PC100 y PC500); y, el otro, es que el tiempo de saturación del tolueno era mayor cuando la humedad relativa era más baja, del 1.6% (ALD y P90).



Figura 108: Evolución de la concentración de tolueno en el tiempo durante el tiempo de oscuridad a 1.6% RH y 20% RH para los fotocatalizadores: a) P25 y ALD y b) P90, PC100 y PC500.

Este segundo comportamiento, podría relacionarse con un carácter más hidrófobo de estos catalizadores, lo que puede favorecer una mayor adsorción de tolueno en condiciones de tasa de humedad mínima. Por el contrario, los catalizadores P25, PC100 y PC500, que alcanzaron la saturación en tiempos más cortos, puede

tratarse de catalizadores más hidrofílicos y por tanto adsorben menos cantidad de tolueno. La hidrofilicidad de los catalizadores juega un papel importante, tanto en la etapa de adsorción, como en la degradación de los contaminantes. Bianchi C.L. et al. [240] estudiaron la fotoactividad de varios catalizadores comerciales (P25, PC105, Kronos 1077 y AT-1) en la fotoxidación de acetona, acetaldehído y tolueno en fase gas, y encontraron una relación entre el ratio OH/O_{total} medido por XPS en los catalizadores y su fotoactividad. En definitiva, cuanto más alto fue el valor OH/O_{total} mayor fue la concentración de OH en la superficie de los catalizadores y por tanto mayor carácter hidrofílico presentaron. Los autores concluyeron que los catalizadores con mayor ratio OH/O_{total} adsorben mejor las moléculas hidrofílicas, como la acetona y el acetaldehído, y moléculas hidrófobas, como el tolueno, fueron más fácilmente adsorbidas por catalizadores con menor ratio OH/O_{total}. Una conclusión parecida fue obtenida por Ardizzone S. et al. [226], que observaron que la mayor degradación de tolueno se producía con el catalizador con menor ratio OH/O_{total}.

6.4.4 Fotoxidación del tolueno usando fotocatalizadores comerciales.

En la Figura 109, se muestra una comparativa entre parejas de catalizadores (P25-ALD, P90-PC100 y PC500) en la fotoxidación del tolueno, con similitudes en su valor del área específica. En la Figura 109 (a), se muestra la actividad fotocatalítica de la pareja de fotocatalizadores P25-ALD. Al encender la luz UV, se produjo un drástico descenso en la concentración de tolueno en ambas condiciones de humedad y como se había observado en el apartado 6.3.2, se produjo la desactivación de los fotocatalizadores cuando la humedad relativa fue del 1.6%. En cambio, cuando la humedad relativa fue del 20%, durante el tiempo de irradiación no se produjo desactivación. La no desactivación de los catalizadores, al 20%RH, podría atribuirse a que, en tales condiciones, es posible la generación continua de radicales [•]OH, que actúan atacando a las moléculas de tolueno y a los intermedios formados (ver apartado 6.3).

La desactivación de ambos fotocatalizadores se produjo en tiempos diferentes, mientras que para el P25 fue prácticamente instantánea para el ALD se produjo a los 110 min. En este último caso la desactivación se produjo de forma lineal con el tiempo. Este resultado puede indicar que un mayor contenido en la fase anatasa en el fotocatalizador (100% ALD), que es considerada como la fase polimorfa más activa del TiO_2 [226], favorece la fotoxidación del tolueno en fase gas.

Cuando se aumentó el área superficial a algo menos que el doble (90 m²·g⁻¹), como el caso de la pareja compuesta por el P90 y PC100, se pueden observar algunas diferencias más notorias (Figura 109 (b)). En condiciones de mínima humedad durante el tiempo de irradiación, se produjo la desactivación de ambos fotocatalizadores, aunque en tiempos diferentes: a los 50 min. para el P90 y a 60 min. para el PC100. Es importante destacar, que la desactivación fue más notoria para este último. Incluso cuando se incrementó la humedad relativa al 20%, este catalizador (PC100) sufrió desactivación a los 125 min.; mientras que el P90 no se desactivó en ningún momento. En resumen, el P90 parece que presentó una mejor actividad fotocatalítica que el PC100 en la fotoxidación de tolueno gaseoso.

Ambos fotocatalizadores presentan la misma área superficial y el mismo tamaño promedio de dominio cristalino, pero difieren en la composición de fases, donde el P90 contiene un 86% de anatasa y el PC100 contiene un 100% de anatasa. Esto podría poner en cuestión lo visto en la Figura 109 (a), donde el ALD con un 100% de anatasa presentó mejores resultados que el P25 (80% de anatasa). Hasta este punto, la mejor eficiencia de los catalizadores no se puede atribuir a uno u otro factor.

En este caso particular, se han encontrado diferencias en los centros de Lewis y Brönsted. La interacción de la molécula de NH_3 ha sido ampliamente utilizada como una herramienta para determinar la proporción y las propiedades de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted sobre la superficie de un catalizador. Los centros ácidos de Lewis se caracterizan por bandas entre 1215 y 1000 cm⁻¹ en los espectros de FT-IR.



Figura 109: Evaluación de la fotoxidación del tolueno en el tiempo usando los fotocatalizadores: a) P25-ALD, b) P90-PC100 y c) PC500.

Cuanto mayor es el número de onda de estas bandas, mayor será el carácter ácido de estos centros, por lo que típicamente estas bandas se pueden encontrar entre 1215 y 1180 cm⁻¹ que corresponden a centros ácidos de Lewis fuertes, mientras que los centros de ácido débil o de fisisorción de Lewis se evidencian por la aparición de bandas comprendidas entre 1150 y 1000 cm⁻¹. Del mismo modo, los centros ácidos de Brönsted se caracterizan por una banda centrada a 1460-1430 cm⁻¹. Finalmente, la interacción del NH₃ también puede ocurrir simultáneamente en centros de Lewis fuertes y centros básicos fuertes; esto lleva a la ruptura de la molécula de NH₃ y la aparición de bandas entre 1340 y 1320 cm⁻¹, respectivamente. Tanto en el P90 como en el PC100 se evidencia la presencia de ambos centros ácidos de Lewis y Brönsted. En cambio, únicamente el PC100 presenta la existencia centros de Lewis débiles (banda alrededor de 1110 cm⁻¹). Además, ambos muestran la disociación del amoníaco en centros de ácidos fuertes de Lewis y centros básicos cercanos, esta situación se detecta mediante una banda centrada en 1340 cm⁻¹. Esto sugiere estructuras superficiales diferentes para ambos fotocatalizadores [122] y, probablemente, la consecuencia es las diferencias encontradas y que se reflejan en la Figura 109 (b).

Finalmente, cuando el valor del área superficial es elevado, tal y como sucede en el caso del fotocatalizador PC500, se produce la desactivación durante los primeros 60 min. de irradiación, y de forma paulatina cuando la humedad relativa era del 1.6%. La intensidad de la desactivación en tales condiciones fue menos significativa para el PC500 que para los fotocatalizadores P25, P90 y PC100, pero similar a la observada con el fotocatalizador ALD. Al aumentar la humedad relativa al 20%, el PC500 no experimentó desactivación. La mejor actividad fotocatalítica encontrada para el PC500 con respecto al resto de los fotocatalizadores P25, P90 y PC100, en condiciones de mínima humedad (1.6%RH), se puede atribuir a la mayor área superficial y al menor tamaño promedio del dominio cristalino en el PC500 (Tabla 22). En el trabajo de L. Zou et al.[224], se evaluó la eficiencia fotocatalítica de materiales de TiO₂-SiO₂ con diferentes áreas superficiales en la fotoxidación de tolueno gaseoso, encontrándose una conversión del 100% de tolueno usando los materiales de TiO₂-SiO₂ con mayor área superficial durante 4h., mientras que los catalizadores con un valor del área superficial menor, únicamente, mantuvieron la conversión de tolueno al 100% durante un período de tiempo muy breve. Los autores concluyen, que los catalizadores con un mayor valor de área superficial, son catalizadores más porosos y con mayor capacidad de adsorción, conduciendo a altas conversiones de tolueno. Además, tamaños de cristal pequeños se asocian a alta eficiencia fotocatalítica, debido a la mayor presencia de átomos en

esquinas y bordes, lo cual permite la fotogeneración de iones O_2^{\bullet} y radicales HO_2^{\bullet} . Los átomos (es decir Ti u O) en los bordes y esquinas tienen un número de coordinación más bajo y exhiben diferentes propiedades catalíticas y de adsorción en comparación con los átomos del centro del plano [225].

En la Tabla 23, se muestra el porcentaje de conversión de tolueno usando los fotocatalizadores de la Tabla 22. Cuando la humedad relativa fue del 1.6% la mayor conversión de tolueno siguió el orden: ALD > P90 = PC500 > PC100 > P25. En cambio, cuando la humedad relativa se estableció en un 20%, la conversión de tolueno (a intermedios) fue del 100% para los fotocatalizadores P25, ALD y P90 y PC500 y 84% para el PC100.

Tabla 23: Porcentajes de conversión de tolueno usado los fotocatalizadores P25, ALD, P90, PC100 y PC500 a 240 min. de reacción.

Fotoostalizadaraa	%RH	Conversión	
Fotocatalizadores		de tolueno (%)	
D25	1.6	28	
F 23	20	100	
	1.6	66	
ALD	20	100	
ΡΩΛ	1.6	37	
1 90	20	100	
PC100	1.6	28	
10100	20	84	
PC500	1.6	34	
1 0.500	20	100	

En vista de los resultados observados, no se pudo encontrar una correlación global entre las características de los catalizadores y la tasa de degradación del tolueno, pero se puede aproximar que catalizadores con área superficial grande, tamaño de dominio cristalino pequeño y fase anatasa predominante, mejoran la tasa de degradación del tolueno, cuando la humedad relativa es mínima. En cambio, a mayor humedad la

conversión de tolueno fue muy similar entre los fotocatalizadores utilizados, alcanzando entre un 84-100% de conversión.

6.4.5 Intermedios de degradación del tolueno usando catalizadores comerciales.

En este apartado se estudia la evolución de los intermedios de fotoxidación del tolueno encontrados al usar los fotocatalizadores comerciales de la Tabla 22. Los intermedios identificados por GC-MS/MS fueron idénticos a los detectados en los experimentos de fotoxidación de tolueno usando fotocatalizadores modificados con metales (apartado 6.3), que fueron: CO₂, BZ y BZH. La evolución e identificación de los intermedios puede aportar información sobre las diferencias encontradas en la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores (ver Figura 109), debido a que la aparición de BZ y BZH suele coincidir con la desactivación del catalizador. Estos intermedios presentan una gran afinidad por la superficie del TiO₂, de tal modo que la detección de estos intermedios por medidas de GC-MS/MS significa que la superficie del catalizador está saturada y ya no admite la adsorción de más intermedios ni tolueno.

En la Figura 110, se muestra la evolución de las concentraciones de CO₂, BZ y BZH en el tiempo, registradas durante la fotoxidación del tolueno usando los fotocatalizadores comerciales. En general, y con independencia de las condiciones de humedad ensayadas, se observó que la concentración de CO₂ permaneció constante durante el tiempo de irradiación, para todos los fotocatalizadores empleados, véase Figura 110 (a-c).

En general, se puede decir que, en condiciones apreciables de humedad relativa, la producción de CO_2 fue siempre superior a la que se obtuvo en los experimentos con valores bajos para este parámetro. En condiciones de humedad relativa cercanas a la sequedad, 1.6%, la máxima producción de CO_2 correspondió con el empleó del catalizador comercial ALD, mientras que en condiciones de humedad relativa moderadadas, 20%, este índice fue máximo al emplear el catalizador comercial P90.

La presencia de BZ y BZH únicamente se observó en condiciones de mínima tasa de humedad relativa, 1.6%RH, para todos los fotocatalizadores estudiados,

exceptuando el ensayo realizado con el fotocatalizador comercial PC100, donde tanto el BZ como el BZH, se detectaron en ambas condiciones de humedad (Figura 110 (d-f)).



Figura 110: Producción de CO_2 , en términos de área de pico cromatográfico, en función del tiempo durante la fotoxidación de tolueno usando los fotocatalizadores: a) P25-ALD, b) P90-PC100 y c) PC500. Producción de BZ y BZH, en términos de área de pico cromatográfico, en función del tiempo durante la fotoxidación de tolueno usando

los fotocatalizadores: d) P25-ALD, e) P90-PC100 y f) PC500. (BZ: Benceno; BZH: Benzaldehído).

En la Figura 110 (d), se muestra la evolución de las concentraciones de BZH y BZ detectadas durante la fotoxidación del tolueno, usando los fotocatalizadores ALD y P25. En condiciones de tasa de mínima humedad, se observó que la aparición de BZ y BZH fue más tardía al usar el catalizador ALD que para el P25, debido a que la desactivación de este último catalizador, propablemente, se ha producido con anterioridad. Además, mientras que la concentración de BZ fue similar en ambos fotocatalizadores, la concentración de BZH permaneció contante en el P25 y fue aumentando linealmente al usar ALD como fotocatalizador. Algo similar puede observarse en la Figura 110 (e), para los fotocatalizadores P90 y PC100.

Al usar PC500 como fotocatalizador, en condiciones de mínima humedad, y, aunque en menor concentración que la detectada para el restos de los fotocatalizadores, se observó, la aparición de BZH cuya concentración se incrementó progresivamente Figura 110 (f). En la Tabla 24, se muestra un resumen de los resultados mostrados en la Figura 110. La concentración de BZ detectada fue muy pequeña por lo que se ha obviado en la Tabla 24.

Tabla 24: Secuencias en orden decreciente de la formación de CO_2 y BZH para los distintos fotocatalizadores al 1.6% RH y al 20% RH.

CO_2				
1.6%RH	20%RH			
ALD > PC500 \approx PC100 \approx P90 \approx P25	$P90 > P25 \approx PC500 > ALD \approx PC100$			
BZH				
1.6%RH	20%RH			
P90 > ALD > PC500 > PC100 > P25	PC100			

Comparando los resultados de la Tabla 24 y los de la Tabla 23 se deduce que el P25, fue el fotocatalizador menos activo en la fotoxidación del tolueno en RH del 1.6%. En cambio, cuando la humedad relativa se estableció en el 20%, la mayor producción de CO_2 coincidió con el 100% conversión de tolueno, para los fotocatalizadores P90 y P25.

Es importante destacar que, aunque la tasa de conversión de tolueno fue del 100% para los catalizadores ALD y PC500, la concentración de CO_2 fue más baja de la esperada. Esto último junto al hecho de la aparente ausencia de BZH al usar ambos fotocatalizadores al 20% de RH, apuntan a la presencia de otros intermedios de degradación del tolueno que, debido probablemente a su alta afinidad hacia la superficie del TiO₂, no están siendo detectados por medio de la técnica cromatográfica empleada. Este hecho motivó, la realización de un estudio más profundo para la detección de posibles intermedios del tolueno, que pudieran quedar adsorbidos en la superficie del

fotocatalizador, mediante la espectrofotometría FT-IR, aplicada a las muestras de fotocatalizadores previamente ensayadas fotocatalíticamente.

6.4.6 Intermedios del tolueno adsorbidos sobre la superficie de TiO₂.

En la bibliografía consultada, se han encontrado publicaciones que describen un importante número de intermedios que proceden de la fotoxidación del tolueno, entre los que cabe citarse: Ácido fórmico, benzaldehído, alcohol bencílico, formaldehído, metanol, etanol, propileno, acetaldehído, acetona, ácido acético, BZ, PHL, etc. [219, 226, 228, 240]. Sin embargo, únicamente se han podido detectar en este trabajo de Tesis Doctoral y por la técnica cromatográfica empleada: BZ, CO₂ y BZH. Algunos intermedios del tolueno quedan fuertemente adsorbidos sobre la superficie del TiO₂. Tal es el caso, por ejemplo, del Ac. BZC y del Alc. BZL [241], por lo que su detección únicamente puede ser seguida por la espectrofotometría en el infrarrojo, FT-IR. Es por ello, que se ha realizado un seguimiento de los intermedios de degradación del tolueno mediante esta técnica. El procedimiento fue descrito en el apartado 2.3.2. La metodología aplicada no permite cuantificar las cantidades de tolueno, e intermedios detectados, por lo que el estudio es meramente cualitativo.

Los fotocatalizadores escogidos para este estudio han sido los que presentaron mayor disparidad en los resultados mostrados en los apartados (6.4 y 6.4.5): ALD y PC500. Los resultados finalmente se contrastaron con el catalizador P25, el cual ha sido ampliamente utilizado para la degradación de tolueno [182, 242-244]. Se ha prestado especial atención a la región entre 1150 cm⁻¹ hasta 1750 cm⁻¹, que es la región donde se pueden identificar compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos y alcoholes. En la Figura 111, se muestra la evolución de las bandas FT-IR con respecto al tiempo de reacción, en los interferogramas obtenidos durante la fotoxidación del tolueno usando el PC500 como fotocatalizador, tanto en vía seca (0%RH) como en vía húmeda (65-100%RH). En la Figura 111 (a), se puede observar como las bandas asociadas al tolueno a 1602, 1494 y 1456 cm⁻¹ disminuyen a medida que transcurre la reacción. Simultáneamente, aparecen unas bandas a 1700, 1150 y 1413 cm⁻¹ que aumentan su intensidad con el tiempo de reacción, indicando que la eliminación del tolueno propicia la formación de nuevas especies, y que éstas, quedan retenidas sobre la superficie del fotocatalizador.

CAPITULO 6

En presencia de humedad, ocurre algo similar (Figura 111 (b)). Mientras las bandas que se atribuyen a la presencia de tolueno disminuyen con el tiempo de reacción, aparecen nuevas bandas a 1700, 1150 y 1413 cm⁻¹ con la misma intensidad que las observadas en la Figura 111 (a). Sin embargo, la banda de 1413 cm⁻¹ presenta unos hombros sobre la región entre 1380-1250 cm⁻¹, lo que podría indicar que, en presencia de humedad, se favorece la formación de nuevas especies. Estos hombros, pueden estar relacionados con especies tipo ácidos carboxílicos que manifiestan en el intervalo de 1725 a 1700 cm⁻¹, las vibraciones relacionadas con la tensión del grupo C=O y, entre 1440 y 1395cm⁻¹ y entre 1320 y 1210 cm⁻¹, las vibraciones de tensión del grupo CO de los ácidos carboxílicos.


Figura 111: Espectros de FT-IR tomados a varios tiempos de reacción durante la fotoxidación del tolueno usando el PC500 como fotocatalizador: a) vía seca (0%RH) y b) vía húmeda (65-100%RH).

El mismo estudio fue realizado usando los fotocatalizadores P25 y ALD, donde se observaron análogas coincidencias con el P25 (estas gráficas no se muestran). En la Figura 112, se muestra la evolución de las bandas de IR con respecto al tiempo de reacción, en los espectros de FT-IR, obtenidas durante la fotoxidación del tolueno usando el ALD como fotocatalizador, tanto en vía seca (0%RH) como en vía húmeda (65-100%RH).



Figura 112: Espectros de FT-IR tomados a varios tiempos de reacción durante la fotoxidación del tolueno usando el ALD como fotocatalizador: a) vía seca (0%RH) y b) vía húmeda (65-100%RH).

A diferencia de lo observado con el catalizador PC500 (Figura 111), en los interferogramas FT-IR tomados durante la fotoxidación del tolueno usando ALD como catalizador, no se detectó la aparición de nuevas bandas, sólo se observó una clara disminución de las bandas asociadas al tolueno, tanto en vía seca (Figura 112 (a)) como en vía húmeda (Figura 112 (b)). Esto podría indicar, que las especies formadas durante la fotoxidación del tolueno no presentan capacidad de adsorción sobre la superficie de este catalizador, probablemente debido al exceso de trampas de electrones térmicos que

tiene la superficie de este catalizador, lo que es propio de una superficie reducida (Figura 106).

La identificación de las diferentes bandas aparecidas en los espectros FT-IR fue posible, tras la comparación de varios compuestos aromáticos puros, antes y después de ponerlos en contacto con el fotocatalizador P25. Los resultados se reflejan en la Figura 113. Comparando las Figura 113 (a y b), se puede observar que las bandas a 1602, 1494, 1456 y 1381 cm⁻¹ se corresponden con el tolueno. Cuando se compara el espectro del Ac. BZC con el espectro Ac. BZC-P25, se observó que varias bandas no coincidieron. Esto indica que la interacción del Ac. BZC con la superficie del TiO₂ es diferente. En la Figura 113 (e), se muestra el espectro obtenido para la adsorción de benzoato de sodio (BZATO) con una muestra de P25, donde se observa la aparición de tres bandas a 1602, 1550 y 1413 cm⁻¹, estas bandas coinciden con las encontradas en el espectro Ac. BZC-P25 (Figura 113 (d)). Esto sugiere que la interacción entre el Ac. BZC y el TiO₂ es igual que la interacción entre BZATO y el TiO₂.

Finalmente, se comparó el espectro de BZH puro (Figura 113 (f)) con el espectro de BZH-P25 (Figura 113 (g)), donde coincidieron varias bandas a 1700, 1655, 1596, 1583, 1455 y 1390 cm⁻¹.



Figura 113: Espectros FT-IR: a)Tolueno puro, b) Tolueno-P25, c) Ac. BZC puro, d) Ac. BZC-P25, e) BZATO-P25, f) BZH puro y g) BZH-P25. (Compuesto aromático-P25: significa compuesto aromático adsorbido sobre una muestra de P25).

El análisis anterior ha permitido identificar las especies adsorbidas sobre la superficie de los fotocatalizadores P25 y PC500. En la Figura 114, se muestran varios

espectros FT-IR de tolueno adsorbido en muestras de P25 y PC500 tras 33 min. de irradiación. En ella se puede observar que en ausencia de humedad, aparecen bandas similares en ambos catalizadores, correspondientes a una mezcla de BZH y BZATO (Figura 114 (a y c)). Ambas especies se acumulan sobre la superficie del TiO₂ con el aumento del tiempo de reacción.



Figura 114: Espectros FT-IR: a) Tolueno-PC500 0%RH, b) Tolueno-PC500 65-100%RH, c) Tolueno-P25 0%RH y d) Tolueno-P25 65-100%RH a 33 min de irradiación. (* = BZH; + = BZATO).

En presencia de humedad, los espectros para ambos también son similares entre sí (Figura 114 (b y d)), donde además de observarse la presencia de BZH, se observan nuevas bandas entre 1380-1315 cm⁻¹, para el P25, y entre 1350-1250 cm⁻¹, para el PC500. Estás bandas se podrían asociar con la aparición de ácidos carboxílicos.

En la Tabla 25, se resume la asociación de las bandas IR con los grupos funcionales encontrados en este Trabajo de Tesis Doctoral y en la bibliografía consultada.

Bandas (cm ⁻¹)			
En este trabajo	Literatura	Grupo funcional	Ref.
1692-1716	1686-1681	C=O de un aldehído	
1649-1655	1650-1641	C=C de anillo aromático	[244]
1601-1602	1601-1599	C=C de anillo aromático	
-	1584-1582	C=C de anillo aromático	
1526	1520	COO de tensión de C ₆ H ₅ COO	[245]
1494	1496	Vibración del anillo aromático en el plano	
1456	1460	Vibración simétrico y anti-simétrico del grupo CH ₃	[246]
1449-1452	1452	Interacción C-C de tensión de anillo aromático	[245]
1415-1413	1417-1413	Interacción entre C-O y C-H de un ácido carboxílico	[244]
1381	1380	Vibración simétrico y anti-simétrico del grupo CH ₃	[246]
1315	1318-1316	Débil absorción de un aldehído aromático	[244]

Tabla 25: Resumen de bandas IR asociadas con diferentes grupos funcionales.

En las muestras de los fotocatalizadores: P25, ALD y PC500, en ausencia de humedad, se apreció una coloración amarillenta que se asocia a la acumulación de especies carbonosas [247] y/o la acumulación de BZH y Ac. BZC [229] sobre la superficie del TiO₂. La aparición de esta coloración a menudo coincidía con la desactivación de los catalizadores durante la fotoxidación del tolueno gaseoso, observada en los experimentos del apartado 6.4. Sin embargo, realizando medidas de FT-IR de las muestras de coloración amarillenta más intensa, se ha observado que la

concentración de BZATO fue mayor, por lo tanto, la acumulación de esta especie sobre la superficie del TiO_2 induce a la desactivación del mismo [244].

6.4.6.1 <u>Reúsos de los fotocatalizadores: P25, ALD y PC500.</u>

Se realizaron reúsos con las películas de los fotocatalizadores P25, ALD y PC500 para la fotoxidación del tolueno y su evaluación con respecto al tiempo se registró mediante medidas FT-IR. Se compararon los espectros FT-IR en los tiempos iniciales y finales de reacción, para cada uno de los ciclos con los tres fotocatalizadores. Los resultados se muestran en la Figura 115. En ella se puede observar que la línea base de los espectros disminuye en los tiempos finales de la reacción, indicando que la superficie está menos reducida que al principio de la reacción. Incluso la distancia de separación entre la línea base de los espectros iniciales y la de los finales, es mayor cuando el catalizador se encuentra en presencia de humedad, a excepción del catalizador ALD, cuya distancia no parece ser alterada por la presencia de humedad.



Figura 115: Espectros de FT-IR de los tiempos iniciales y finales de reacción: a) P25 0%RH, b)P25 65-100%RH, c) ALD 0%RH, d) ALD 65-100%RH, e) PC500 0%RH y f) P500 65-100%RH.

En la Figura 116, se muestran los valores de las k_{app} de la fotoxidación del tolueno obtenida en los reúsos de las películas con los fotocatalizadores P25, ALD y

PC500 en ausencia y en presencia de humedad. Los resultados coinciden con lo observado en el apartado 6.4.4, donde la fotoactividad del P25 y PC500 aumentó en presencia de humedad. Tras el análisis FT-IR, se puede asociar la menor producción de CO_2 observada, en presencia de humedad al usar el PC500 como fotocatalizador (Tabla 24), a la acumulación de intermedios sobre la superficie del fotocatalizador, lo que demuestra que la fotoxidación del tolueno no fue completa.

En el caso del fotocatalizador ALD se observa un descenso en el valor de la k_{app} en presencia de humedad (Figura 116), este resultado corrobora lo encontrado en el apartado 6.4.4, donde la producción de CO₂ fue menor de la esperada.



Figura 116: Valores de las k_{app} de la fotoxidación del tolueno obtenida en los reúsos de las películas con los fotocatalizadores P25, ALD y PC500 en ausencia y presencia de humedad.

En la Figura 116, se observa que, en vía seca, los valores de las k_{app} disminuyeron con el aumento de los reúsos de los tres fotoacatlizadores estudiados (P25, ALD y PC500). En via húmeda, los valores de las k_{app} obtenidas, al usar PC500 y ALD, se mantuvieron prácticamente constantes con el aumento del número de reúsos y disminuyeron en el caso del P25.

6.5 FOTOXIDACIÓN DE TOLUENO USANDO UN FOTOCATALIZADOR CON ABSORCIÓN EN LA REGIÓN VISIBLE.

El empleo de luz ultravioleta artificial añade un gasto energético que puede suponer elevados costes económicos, es por ello, que se ha optado por emplear un catalizador que absorba en la región visible. Realizando un dopaje del TiO₂ con metales de transición o no metales como el carbono o el nitrogeno, se puede lograr que el TiO₂ absorba en la región visible del espectro. Este es el caso del catalizador comercial Kronos VLP7000, el cual esta modificado con carbono. Entre sus propiedades destaca su elevada área superficial, 267 m²·g⁻¹, su composición 100% anatasa y un tamaño de dominio cristalino de 7 nm [248].

Se obtuvieron imágenes SEM de las películas obtenidas mediante *dip-coating* con el catalizador Kronos vlp7000, con el fin de obtener información sobre la distribución de los agregados sobre el soporte de vidrio borosilicato. En la Figura 117, se pueden observar grandes agregados que se distribuyen de forma irregular, apareciendo zonas más cubiertas que otras. El espesor promedio de las películas osciló entre 3 -3.8 µm. Estos resultados fueron similares a los encontrados para el resto de los fotocatalizadores comerciales empleados (apartado 6.4.2).



Figura 117: Imágenes SEM: a) espesor y b) superficie de la película de Kronos vlp7000.

6.5.1 Fotoactividad de Kronos vlp7000 en la fotoxidación de tolueno.

En la Figura 118, se muestra la evolución de la concentración de tolueno y del CO_2 en la fotoxidación del tolueno usando Kronos vlp7000 como fotocatalizador al 1.6%RH y al 20%RH. En ella, se puede observar que la conversión de tolueno fue del 100% en ambas condiciones de humedad (Figura 118 (a)). Al contrario que el resto de catalizadores comerciales empleados en esta Tesis Doctoral, no se observó, en condiciones de mínima humedad, la desactivación del catalizador durante el

experimento. La concentración de CO_2 fue similar, en ambas condiciones de humedad, a excepción de un pico de concentración máxima de CO_2 al comienzo de la reacción en presencia de humedad (Figura 118 (b)). Este fenómeno ya se había observado en el resto de experimentos de los apartados anteriores (6.3 y 6.4). No se detectó ni BZ ni BZH, durante el experimento, por lo que se presupone que la mineralización del tolueno fue completa.



Figura 118: a) Evolución de la concentración de tolueno y b) Evolución de la concentración de CO_2 en la fotoxidación de tolueno usando Kronos vlp7000 como fotocatalizador.

El fotocatalizador Kronos vlp7000 contiene compuestos orgánicos de un color intermedio entre amarillo/marrón, que han sido identificados como especies arilo carboxilatos responsables de su actividad fotocatalítica en la región visible [249]. Estos

compuestos se han identificado por medidas FT-IR y se relacionan con la aparición de bandas a 1580 y 1420 cm⁻¹, asociadas a vibraciones asimétrica y simétrica de tensión de un grupo carboxilato de arilo [250]. Estas especies pueden ser eliminadas del catalizador mediante una limpieza alcalina descrita en el trabajo de Zabek P. et al.[250], dicho procedimiento consiste en suspender una cantidad de fotocatalizador en 50 ml de agua destilada y añadir gotas de una disolución 0.5 M de NaOH, hasta alcanzar un pH~12.5. Posteriormente, la suspensión se calienta durante una hora a 90°C y se deja en agitación vigorosa durante una noche entera. A continuación, se realiza una centrifugación de la suspensión donde el sobrenadante presenta un color café y el fotocatalizador tiene una coloración blanquecina. Este procedimiento se repite varias veces con el fin de eliminar todas las impurezas orgánicas e inorgánicas presentes en la muestra.

La eliminación de estas especies no supuso ninguna diferencia significativa en la eliminación de 4-clorofenol [250] ni de ácido esteárico [125] observado por algunos autores. Sin embargo, en este trabajo si se ha observado un empeoramiento de la actividad fotocatalítica del catalizador Kronos vlp7000 tras someterlo a la limpieza de las especies carboxilatos arilo por el método anteriormente descrito. Los resultados se muestran en la Figura 119.

En la Figura 119 (a), se puede observar que el catalizador Kronos vlp7000 tras la limpieza sufrió desactivación a los 80 min de reacción cuando la humedad relativa fue del 1.6%RH y, aunque menos pronunciada, en condiciones de mayor humedad (20%RH) la desactivación se produjo a los 1095 min.

Mientras que al 20% RH sólo se detectaron concentraciones de CO_2 , BZH y BZ a nivel de trazas, en condiciones de mínima humedad si fueron detectadas estas especies (Figura 119 (b)). Las concentraciones de intermedios, siguió un orden decreciente: CO_2 > BZH > BZ. A medida que la concentración de BZH se incrementaba, la concentración de CO_2 disminuía, mientras que la de BZ permaneció constante.



Figura 119: a) Evolución de la concentración de tolueno y b) Evolución de la concentración de CO_2 en la fotoxidación de tolueno usando Kronos vlp7000 limpio como fotocatalizador.

6.5.2 Intermedios del tolueno adsorbidos en la superficie del catalizador Kronos vpl 7000.

La ausencia aparente de intermedios, en condiciones de mayor humedad, hizo necesario realizar un estudio más profundo de la superficie del catalizador Kronos vpl 7000, mediante FT-IR, antes y después de someterlo a limpieza. El procedimiento experimental fue descrito en el apartado 2.3.2.

En la Figura 120, se muestran los espectros FT-IR de Kronos vlp700, antes y después, de someterlo a la limpieza anteriormente descrita, en ausencia de humedad. En ella, puede observarse un descenso de la hidroxilación de la superficie del fotocatalizador tras la limpieza.



Figura 120: Espectros FT-IR de muestras de Kronos vpl 7000, antes y después de limpiar, en ausencia de humedad (0%RH).

En la Figura 121, se muestran los espectros de FT-IR del estudio de degradación de tolueno usando el Kronos como catalizador en presencia (Figura 121 (a)) y en ausencia (Figura 121 (b)) de humedad. En ella se puede observar el incremento a lo largo del tiempo de bandas asociadas a la presencia de BZH y de BZATO, en ambas condiciones de humedad. Sin embargo, mientras que en vía seca estos intermedios se acumulan sobre la superficie del fotocatalizador, estos son eliminados en presencia de humedad (Figura 121 (b)).



Figura 121: Espectros FT-IR tomados a varios tiempos de reacción durante la fotoxidación del tolueno usando el Kronos vpl 7000 como fotocatalizador: a) vía seca (0%RH) y b) vía húmeda (65-100%RH).

En la Figura 122, se muestran los espectros FT-IR del estudio de degradación de tolueno usando el Kronos vpl 7000 limpio, como catalizador, en presencia (Figura 122 (a)) y en ausencia (Figura 122 (b)) de humedad. Tanto en la Figura 122 (a) como en la Figura 122 (b), se observa la presencia de BZH y BZATO, siendo la concentración de BZH mayor que la detectada de BZATO en ambas condiciones de humedad. En presencia de humedad esta diferencia fue mucho mayor, resultando la concentración de BZH 4.42 veces superior a la concentración de BZATO.



Figura 122: Espectros FT-IR tomados a varios tiempos de reacción durante la fotoxidación del tolueno usando el Kronos vpl 7000 limpio, como fotocatalizador: a)vía seca (0%RH) y b) vía húmeda (65-100%RH).

Análogamente, tal y como se observó con la muestra de fotocatalizador Kronos vlp7000 sin modificar (Figura 121), mientras en ausencia de humedad, las concentraciones de BZH y BZATO se incrementan y se acumulan sobre la superficie del fotocatalizador (Figura 122 (a)), en presencia de humedad las concentraciones de BZH y BZATO disminuyeron (Figura 122 (b)). Esto podría indicar que la tasa de fotoxidación del tolueno fue mayor en presencia de humedad y refuerza lo observado en el apartado 6.5.

6.5.2.1 <u>Reúsos de los fotocatalizadores: Kronos y Kronos-Limpio vlp7000.</u>

Se realizaron ciclos de reutilización con las películas de los fotocatalizadores Kronos y Kronos-Limpio vlp7000, en los ensayos de fotoxidación del tolueno y, su evolución con respecto al tiempo se controló registrando los correspondientes espectros FT-IR. Se compararon los espectros FT-IR en los tiempos iniciales y finales de reacción para cada uno de los ciclos para ambos fotocatalizadores. Los resultados se muestran en la Figura 123. Al igual que lo observado en la Figura 115, la línea base de los espectros disminuye en los tiempos finales de la reacción, indicando que la superficie está menos reducida que al principio de la reacción. Sin embargo, en este caso la distancia que separa la línea base entre los espectros iniciales y los finales, fue menor cuando el catalizador se encuentra en presencia de humedad. Esta distancia no se alteró al emplear la muestra limpia del mencionado catalizador.



Figura 123: Espectros de FT-IR de los tiempos iniciales y finales de reacción: a) Kronos vlp7000 0%RH, b)Kronos vlp7000 65-100%RH, c) Kronos vlp7000 Limpio 0%RH y d) Kronos vlp7000 Limpio 65-100%RH.

6.6 CONCLUSIONES.

- La humedad óptima para la completa oxidación fotocatalítica del tolueno fue al 20% de RH usando el catalizador sintetizado en el laboratorio (TiO₂). El porcentaje del 1.6% de RH produjo una inhibición instantánea del catalizador. En cambio, al 65% de RH, la conversión de tolueno fue del 100%. Sin embargo, a valores elevados de humedad, no se detectaron intermedios por medidas de GC-MS/MS, lo que indujo realizar medidas por FT-IR. Se detectaron, mediante esta técnica instrumental especies adsorbidas sobre la superficie del TiO₂. Sin embargo, su presencia a nivel de trazas ha impedido una identificación de las mismas.
- La adición de metales al TiO₂ mejoró la tasa de eliminación del tolueno y sus intermedios, en concreto a la carga de 1% en peso de paladio y platino. En el

caso de la plata se obtuvo una mejoría al incrementar la carga de metal desde el 1% al 2% en peso, debido a la mayor presencia de plata metálica, probablemente porque las partículas de metal evitan la recombinación de los pares e^-h^+ y favorecen la reducción del oxígeno para generar más radicales [•]OH.

- El TiO₂-1%Pd resultó ser el mejor fotocatalizador para la eliminación del tolueno gaseoso y tras tres reutilizaciones consecutivas no se produjo desactivación del mismo.
- El análisis SEM de las películas de TiO₂ modificado con metales y sin modificar, mostraron que los espesores de las películas fueron irregulares. Se observó la presencia de grandes y pequeños agregados dispersos sobre la película, en el caso del catalizador sin modificar. Las muestras de TiO₂-1%Pd, TiO₂-2%Ag y TiO₂-2%Pt presentaron una distribución de agregados más homogénea. El tamaño promedio de los agregados parece aumentar con el aumento de carga del metal, desde el 1% al 2 % (en peso), este es el caso del paladio y del platino. En este último caso (TiO₂-2%Pt), los agregados están mejor distribuidos que para el TiO₂-2%Pd, donde los agregados se concentran en algunas zonas.
- La fotoxidación del tolueno al 20% RH supuso una completa conversión del tolueno para todos los catalizadores comerciales empleados (P25, ALD, P90, y PC500), sin experimentar desactivación, a excepción del PC100, cuya conversión a intermedios fue del 84% con la desactivación a los 125 min. Los dos catalizadores más fotoactivos fueron el P90 seguido del P25, los cuales presentaron la mayor conversión a CO₂, en tales condiciones. Sin embargo, los fotocatalizadores ALD y PC500, a pesar de lograr un 100% de conversión del tolueno, no aumentaron su producción de CO₂ como se esperaría.
- En cambio, al 1.6%RH la mayor conversión de tolueno a CO₂ fue encontrada para el fotocatalizador ALD (66%), seguido por el PC500 (34%).
- El análisis FT-IR permitió identificar BZH y BZATO, como intermedios de reacción en la fotoxidación del tolueno. Se observó, sobre todo en los fotocatalizadores P25 y PC500, que las bandas de BZH y BZATO incrementaban su intensidad con el tiempo, tanto en los ensayos en vía seca como en humeda. Además, en vía húmeda, se detectó la presencia de hombros en la señal sobre 1413 cm⁻¹, que pueden asociarse a la presencia de ácidos

carboxílicos. En cambio, en el catalizador ALD, y en ambas vías de humedad, se observa que las bandas asociadas al tolueno disminuyen con el tiempo, pero no se observó la aparición de nuevas bandas. Esto indica que las especies formadas durante la fotoxidación del tolueno no tienen capacidad de adsorción sobre la superficie de este catalizador, debido, probablemente, al exceso de trampas de electrones térmicos que tiene la superficie de este catalizador, lo que es propio de una superficie reducida.

- Tras la realización de varios reúsos con las películas de los fotocatalizadores P25, ALD y PC500 para la fotoxidación del tolueno, se observó que la línea base de los espectros disminuye en los tiempos finales de la reacción, indicando que la superficie está menos reducida que al principio de la reacción.
- Los valores de las k_{app} de la fotoxidación del tolueno usando los fotocatalizadores P25 y PC500 fueron mayores en presencia de humedad. En cambio, en el fotocatalizador ALD se observó un descenso en el valor de la k_{app} en presencia de humedad.
- En vía seca, los valores de las k_{app} disminuyeron con el aumento de los reusos de los tres fotoacatlizadores estudiados (P25, ALD y PC500). Mientras que para los ensayos en vía húmeda los valores de las k_{app} obtenidas al usar PC500 y ALD, se mantuvieron prácticamente constantes con el aumento del número de reúsos y disminuyeron en el caso del P25.
- Con intención de prescindir de la utilización de luz ultravioleta artificial se realizaron experimentos con un fotocatalizador comercial, que presenta actividad o absorción de luz en la región visible del espectro, conocido por el nombre de Kronos vlp7000. La conversión del tolueno fue del 100%, en ambas condiciones de humedad, al usar este fotocatalizador. Al contrario que en el resto de catalizadores comerciales empleados, no se observó desactivación del catalizador durante el experimento en ausencia de humedad. La concentración de CO₂ fue similar en presencia y en ausencia de humedad. No se detectaron los intermedios BZ ni BZH durante el experimento, por lo que se presupone que la mineralización fue completa a CO₂.
- En este trabajo de Tesis Doctoral, se ha observado una clara disminución de la actividad fotocatalítica del catalizador Kronos vlp7000, tras someterlo a un procedimiento de limpieza para eliminar las especies arilo-carboxilatos presentes

en su superficie. Tras la limpieza, el catalizador Kronos vlp7000 experimentó una desactivación a los 80 min, y a los 1095 min, cuando la humedad relativa fue del 1.6%RH y del 20%RH, respectivamente.

- Al utilizar muestras del fotocatalizador Kronos vlp7000 limpio, en la fotoxidación de tolueno, mientras que al 20%RH sólo se detectaron concentraciones de CO₂, BZH y BZ a nivel de trazas, en condiciones de mínima humedad, sí se detectaron concentraciones significativas de estas espcies, siguiendo el siguiente orden decreciente de concentración: CO₂ > BZH > BZ. A medida que la concentración de BZH se incrementó, la concentración de CO₂ disminuyó, mientras que la de BZ permaneció constante.
- Los intermedios identificados por FT-IR al usar el fotocatalizador Kronos vlp7000, antes y después de limpiar, coincidieron con los encontrados al usar los fotocatalizadores comerciales: BZH y BZATO. La concentración de BZH fue más alta que la encontrada de BZATO, tanto en presencia como en ausencia de humedad, utilizando el fotocatalizador Kronos vlp7000 antes y después de limpiarlo.
- Usando Kronos vlp7000 en vía seca (0%RH), indistintamente antes o después de limpiar, las concentraciones de BZH y BZATO no disminuyeron al final de la reacción. En cambio, en vía húmeda las concentraciones de estas especies disminuyeron.
- Al igual que lo observado en el resto de catalizadores comerciales, la línea base de los espectros disminuye hacia el final de la reacción, indicando, claramente, un cambio en el estado de oxidación superficial hacia estados más oxidados que al principio de la reacción. Sin embargo, en este caso, la distancia que separa la línea base, entre los espectros obtenidos al comienzo de la reacción y los del final, fue menor cuando el catalizador se encuentra en presencia de humedad. Esta distancia no se alteró al emplear la muestra limpia del mencionado catalizador.
- No se encontró una relación directa entre el tamaño promedio y la distribución de los agregados de TiO₂ en las películas de fotocatalizadores, y la fotoxidación del tolueno. Los mayores tamaños promedios de agregados fueron encontrados en los fotocatalizadores con mayor área superficial, y viceversa.

CHAPTER 7: GENERAL CONCLUSIONS AND FUTURE PROSPECTS.

CHAPTER 7: GENERAL CONCLUSIONS AND FUTURE PROSPECTS.

The main conclusions of this PhD thesis are listed below, divided into several sections.

7.1 CHARACTERIZATION OF TIO2 MODIFIED BY NOBLE METAL (Pt, Pd & Ag).

The XRD analysis determined that the anatase and rutile content of modified and unmodified catalysts synthesized in the laboratory (TiO_2) were 71% and 29%, respectively. The XRF analysis determined that the actual amount of photodeposited Pt reached the nominal metal content with which the photocatalysts were prepared. However, the metal content was lower than expected in the photocatalysts modified with deposits of palladium and silver. This indicates that, under the experimental conditions in which the photodeposition process was conducted, the complete reduction of the metal precursors of palladium and silver was not achieved.

Peaks associated with the presence of particles of Pt, Pd and Ag did not appear in the samples analyzed by XRD. However, in the TiO_2 -1%Ag sample, peaks associated with silver oxides (Ag₂O and AgO) were detected. XPS spectra of the photocatalysts modified by 1%_{wt} metal (Pt, Pd and Ag) determined that Pd, Ag and Pt were in their reduced forms.

Images obtained by SEM and TEM showed that the amount of metal particles and their average size rose with the increase in metal loading from $1\%_{wt}$ to $2\%_{wt}$. The growth of the metal particles is due to the fact that metal precursors are preferentially reduced on metal particles as opposed to on the TiO₂ surface.

Specific surface area values (BET) of TiO₂ and photodeposited catalysts were similar. The spectra obtained by UV-Vis DRS in the range of 300-550 nm showed that absorption into the visible region of the TiO₂ rose with the increase in metal loading from $1\%_{wt}$ to $2\%_{wt}$ (Pt and Ag), though this was not observed in the case of the Pd-modified catalysts. The increased absorption capacity in the visible range when

photocatalysts were modified with noble metals could be associated with the generation of metallic plasmons.

The band gap values of the photodeposited catalysts were slightly smaller than the band gap of bare TiO_2 . This decrease in the band gap may be associated with metal clusters on the catalyst surface which produce localized energy levels within the band gap of TiO_2 .

7.2 EFFECT OF METALS ON THE PHOTO-OXIDATION OF PHL, IP, DCF AND TOLUENE.

The beneficial effect of metals on TiO_2 on the photo-oxidation of PHL, IP, DCF (in aqueous medium) and of toluene (gaseous medium) was studied in this PhD thesis.

7.2.1 Photocatalysts in slurry reactor.

The highest rate of elimination of IP and DCF was found when the photocatalyst was modified with palladium, and of PHL when modified with silver. The latter case is due to the fact that the presence of silver oxide in the TiO_2 -1% Ag photocatalyst induces a higher yield of [•]OH radicals, promoted by reducing Ag ⁺ to Ag⁰. Also, in the case of PHL, the superoxide anion pathway is not the limiting step of the process [132]. On the other hand, the results in this PhD thesis show that the generation of [•]OH radicals by generation of the superoxide anion was decisive in removing molecules of IP and DCF.

7.2.2 Immobilized photocatalysts.

The addition of metal particles to TiO_2 (except silver) improved the rate of removal of gaseous toluene at 20% RH and of its intermediates, when metal loading was $1\%_{\text{wt.}}$ of palladium and platinum. In this case, the optimal silver load was $2\%_{\text{wt.}}$ Due to the greater presence of metal particles of silver, adsorbed oxygen may be reduced to yield more [•]OH radicals. Finally, TiO₂-1% Pd was found to be the best photocatalyst for the removal of gaseous toluene and after three consecutive reuses did not suffer deactivation. A correlation was also found between the better distribution and smaller average size of aggregates of TiO₂ in the samples TiO₂-1% Pd, TiO₂-2% Ag and TiO₂-2% Pt and the improved activity in photo-oxidation of toluene.

7.3 SLURRY REACTOR AGAINST IMMOBILIZED PHOTOCATALYSTS.

7.3.1 Immobilized and metal-modified photocatalysts.

Changing the system from a photocatalyst in suspension to an immobilized catalyst affected the results discussed above. It was found that in the case of IP, the highest k_{app} values were found in the catalyst modified with palladium in the suspended system and in the photocatalyst modified with silver in the supported system. However, no differences between the systems were observed in the rate of elimination of PHL and DCF. This may be due to two main reasons: I) the amount of TiO₂ is insufficient for removing contaminants completely when the catalyst is immobilized, and II) the TiO₂ particles are more agglomerated in the slurry system. When the photocatalyst is suspended in water, the particles of TiO₂ can suffer agglomeration due to pH value changes with a consequent reduction in photocatalytic activity [194]. Particle agglomeration can be reduced by depositing the TiO₂ on a support.

7.3.2 Immobilized and unmodified photocatalysts.

Using the same amount of catalyst, photocatalytic efficiency with the immobilized catalyst was 3.5 times lower than when a slurry system was used at 10 mg·L⁻¹ of PHL. Doubling the concentration of PHL increased this difference to 4. This is due to the fact that a loss of exposed surface decreases the generation of radical species. These differences become less noticeable for tests with higher concentrations of PHL (50 mg·L⁻¹), with the amount of catalyst in both systems being insufficient to remove 50 mg·L⁻¹ PHL.

7.4 IMMOBILIZED SYSTEM.

7.4.1 Evaluation of the photocatalytic activity of the coatings in liquid systems.

A correlation was observed between the number of coatings and the deposited mass to make films of TiO_2 and its photocatalytic activity. In brief, the deposited mass of TiO_2 increased with the rising number of coatings and so too did the rate of elimination of PHL until reaching the optimum number. After reaching the optimum

number, the activity began to decline. The results in this PhD thesis indicate that the optimal number of cycles was 60 for HK and 80 for TiO_2 and P25.

Photocatalytic studies using immobilized photocatalysts with the same number of coatings (80 cycles) for PHL, IP and DCF are shown in Table 26:

Table 26: Summary of k_{app} values in the photo-oxidation of PHL, IP and DCF at 10 mg·L⁻¹.

Pollutants	k_{app} (min ⁻¹)
PHL	$TiO_2 > P25 > HK$
DCF	$P25 > HK > TiO_2$
IP	$P25\approx HK\approx TiO_2$

The higher efficiency of TiO_2 in photodegradation of PHL, compared to the other catalysts, was due to: I) the increased generation of isolated hydroxyl groups and oxygen vacancies, II) higher production of H_2O_2 than the P25 photocatalyst, and III) the larger particle size of TiO_2 catalyst, which hinders electron-hole recombination, and a lower band gap value (2.96eV). In contrast, removal of DCF was favored when using photocatalysts with a higher surface area and both anatase and rutile phase (20% Rutile / 80% Anatase). However, no differences were observed in the apparent kinetic constant values of immobilized catalysts during the photocatalytic oxidation of IP. The activity of the films (TiO₂, P25 and HK) was unaffected by the increasing number of reuses in the photocatalytic removal of PHL, DCF and IP.

7.4.2 Effect of the pollutant concentration using catalysts modified with noble metals.

The effect of metal deposits on the TiO₂ surface depends on the type and concentration of the pollutants. At low concentrations (10 mg·L⁻¹), the highest k_{app} values and percentage of mineralization for the photo-oxidation of PHL were found using the TiO₂-1% Ag. However, the effect of silver deposits on TiO₂ did not improve the photo-oxidation and mineralization rates of IP and DCF. This was attributed to the number of reactive hydroxyl radicals and holes generated during the photocatalytic

process which were very high compared to number of contaminant molecules. Indeed, an increase in pollutant concentration resulted in an increase in the removal rate of IP and DCF when using TiO₂-1% Ag and TiO₂-1% Pd, respectively.

7.4.3 Effect of the aqueous matrix on heterogeneous photocatalysis.

It is important to evaluate the effect of the aqueous matrix on the photocatalyst, because there are different ions in natural waters and wastewaters which have different effects on photocatalytic activity. Anions such as CI^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} NO_3^- , HCO_3^- act as scavengers of hydroxyl free radicals and inhibit the photocatalytic reaction. In this PhD thesis, special attention has been paid to the effect of anionic species like nitrates, bicarbonate/carbonates and humic acids (HA) on the photoactivity of the immobilized catalysts.

The photocatalytic efficiency of TiO_2 in the elimination of PHL increased with the rising number of reuses when using water from one of the wastewater treatment plants considered for this study (WWTP 1) was used. WWTP 1 contained high concentrations of nitrate ions which suffer photolysis and generate hydroxyl radicals.

While bicarbonate and carbonate ions negatively affected the photo-oxidation of PHL and IP, the presence of these ions did not affect the photo-oxidation of DCF. The influence of bicarbonate ions on the removal of pollutants seems to be more harmful for compounds which depend on their previous adsorption on TiO_2 for their removal (IP), or those whose route of elimination is through the attack of hydroxyl radicals (PHL), and less so for those which suffer high photolysis such as DCF.

The presence of HA in the water did not affect the photocatalytic oxidation of PHL and DCF, though it did strongly affect IP photo-oxidation probably due to the strong adsorption of HA on TiO₂ which reduces IP adsorption on TiO₂.

7.4.4 Toxicity.

The determination of toxicity is a key factor to measure the efficiency of a photocatalytic treatment. Final samples obtained after the photocatalytic oxidation of

PHL, DCF and IP using TiO_2 , P25 and HK as photocatalysts, were non-toxic for *Vibrio fischeri* bacteria tests. For PHL and IP, detoxification occurred faster when TiO_2 was used, while for DCF detoxification was faster with P25.

Toxicity results of the samples of the catalysts modified with palladium and silver indicate the absence of leached metals from the medium. The rise in the toxicity values of the samples after the photocatalytic oxidation of PHL, DCF and IP was due to the appearance of intermediates.

7.4.5 Optimization of coatings of TiO₂.

In this PhD thesis, a study was performed of the optimization of TiO_2 coatings using the dip-coating method. The films obtained using methanol as dispersant showed improved adhesion and lower photocatalytic activity.

The aggregate size of TiO_2 in the suspension was reduced by the addition of nitric acid to pH 3 or after grinding the catalyst.

Applying a heat treatment at 450 °C to films improved adhesion between TiO_2 and the substrate due to sintering between the glass and the TiO_2 . The calcination process decreased the activity of the milled catalyst (TiO_2 -M) in the photocatalytic oxidation of PHL, while the effect of calcination improved by a factor of 2.55 the elimination rate of PHL when using P25. The latter was due to an increase in the adsorption capacity of oxygen on the photocatalyst surface.

Modification of the roughness of the substrate by shot peening of its surface resulted in an increase of the amount of deposited mass of the photocatalysts but a worsening of adhesion.

In general, an increase was observed in photocatalytic efficiency of coatings with decreased aggregate size of TiO₂ in the photo-oxidation of PHL, IP and DCF. The most photoactive film was TiO₂-MeOH/HNO₃, whose k_{app} value remained constant after 5 reuses for the three compounds studied.

258

The CVD technique allows control over the stoichiometric composition and the structure of the deposited layers. Films obtained by CVD showed excellent adhesion, purity and uniformity. The samples obtained by the APCVD technique were more photoactive than those obtained by AACVD. Photodeposition on samples with Pt, whether through *sputtering* or using AACVD technique, resulted in a decrease in activity due to a saturation of the active sites of the catalyst with particles of Pt. In addition, activity decreased linearly with increasing exposure time with Pt when using *sputtering*. A similar behavior was observed in the samples made by the APCVD technique and modified with Ag.

7.4.6 Photo-oxidation of toluene using commercial photocatalysts.

The optimum humidity for the complete photocatalytic oxidation of toluene was 20% RH (relative humidity) using the catalyst synthesized in the laboratory. The minimum humidity ratio (1.6% RH) produced an instant inhibition of TiO_2 in photo-oxidation of toluene. When increasing relative humidity to 65%, although the toluene conversion was 100%, no intermediates were observed by GC-MS/MS analysis during the irradiation time.

The saturation time of toluene in the TiO_2 decreased as a result of a diminution in the adsorption capacity of TiO_2 in the presence of high humidity (65% RH). This has been attributed to the formation of molecules of water layers on the surface of TiO_2 which inhibit the adsorption of toluene.

Photo-oxidation of toluene at 20% RH resulted in complete conversion of toluene for all the commercial catalysts employed, and deactivation did not take place except in the case of PC100. The two most photoactive catalysts were P25 and P90. However, at 1.6% RH the highest conversion of toluene to CO_2 was found for the ALD photocatalyst (66%), followed by the PC500 (34%).

An FTIR study was performed with the P25, ALD and PC500 photocatalysts. In the P25 and PC500 photocatalysts, bands associated with the presence of BZH and BZATO were observed which gained in intensity with increased irradiation time in both humidity conditions. However, in the ALD catalyst, in both humidity conditions, it was observed that the bands associated with toluene decreased with increased irradiation time, while the appearance of new bands was not observed. This indicates that the species formed during photo-oxidation of toluene were repelled by the surface of the catalyst due to excessive thermal electrons traps on the surface of the catalyst.

The k_{app} values in the photo-oxidation of toluene using the P25 and PC500 photocatalysts were higher in the presence of humidity. In contrast, the ALD photocatalyst showed a fall in the k_{app} value in the presence of humidity. In dry conditions, the k_{app} values decreased with increasing number of reuses of the three photocatalysts studied (P25, and ALD PC500).

In humidity conditions, the k_{app} values obtained, using PC500 and ALD, remained practically constant with increasing number of reuses and decreased for the P25.

In order to dispense with the use of artificial ultraviolet light, a commercial photocatalyst presenting light absorption in the visible region of the spectrum, known by the name of Kronos vlp7000, was used. The conversion of toluene was 100% in both humidity conditions using this photocatalyst. Unlike for other commercial catalysts employed no deactivation was observed. Intermediates were not detected during the experiment, except CO_2 , so it is assumed that the mineralization was complete.

In this PhD thesis, a worsening was observed of the photocatalytic activity of the Kronos vlp7000 catalyst after cleaning it to remove the aryl carboxylate species present on its surface. After cleaning the catalyst, it suffered a deactivation in both humidity conditions. When employing the cleaned Kronos vlp7000 in the photo-oxidation of toluene, some intermediates at minimum humidity conditions were detected, following the decreasing order of concentration: $CO_2 > BZH > BZ$.

Finally, there was no direct connection between the size of aggregates of the commercial photocatalysts and their photocatalytic activity.

7.5 FUTURE PROSPECTS.

Future prospects after the realization of this PhD thesis are listed below:

- Given the high adherence of films created by CVD, further studies should be made on the use of these films in the photo-oxidation of gaseous toluene.
- Studies on the use of more porous substrates for TiO_2 deposition.
- Studies on the possible combination of various processes to limit the problems encountered in water treatment, including the presence of salts, catalyst poisoning, etc.

ANEXO I: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS
8 PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

8.1 PRESENTACIONES ORALES Y POSTERS.

• Presentaciones orales:

2014, Jun "Morphologically controlled TiO_2 photoactive nanoparticles using trifluoracetic acid", T. Jardiel, D. G. Calatayud, M. Peiteado, C. Fernández Rodríguez, <u>M. R. Espino Estévez</u>, J. M. Doña Rodríguez, F.J. Palomares, Fausto Rubio, D. Fernández-Hevia and A. C. Caballero. 14 th edition of electroceramics conference, Bucharest, Romania.

• Asistencia a congresos con posters:

2014, Sep "Photocatalytic degradation of the fungicide imazalil using TiO₂ immobilized on different supports" <u>M.R. Espino-Estévez</u>, Dunia E. Santiago, Gabriel V. González, C. Fernández-Rodríguez, Ali A. Khalifa, J. Pérez-Peña and J.M. Doña-Rodríguez. IWA World Water Congress & Exhibition 2014. Lisboa, (Portugal)

2014, Sep "Photo-catalytic degradation of isoproturon in water using immobilized nanoparticles of titania". <u>M.R. Espino-Estévez</u>, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña and J.M. Doña-Rodríguez. IWA World Water Congress & Exhibition 2014. Lisboa, (Portugal)

2014, Sep "Immobilization of TiO₂ on fire brick for the photocatalytic degradation of phenol". Dunia E. Santiago, J.A. Ortega Méndez, Ali A. Khalifa, <u>M.R. Espino-Estévez</u>, J. A. Herrera Melián, J. Araña and J.M. Doña-Rodríguez. IWA World Water Congress & Exhibition 2014. Lisboa, (Portugal)

2014, Jun "Treatment Of Wastewater From Aquaculture by TiO₂ Photocatalysis", J.M. Doña-Rodríguez, <u>M.R. Espino-Estévez</u>, Dunia E. Santiago, Delia Santana R., Ana R. García-Ortega, J. Pérez-Peña. 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8, Grecia.

2014, Jun "Photocatalytic removal of Toluene in Air: Influence of Particle Shape and TiO2 Surface Active Sites", C. Fernández-Rodríguez, <u>M.R. Espino-Estévez</u>, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Araña , D. Fernández-Hevia, D. González Calatayud, T. Jardiel and A. C. Caballero. 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8, Grecia.

2013, Oct "Optimization of adhesion and photoactivity of TiO₂ films prepared by dipcoating for the removal of emerging micropollutants from wastewaters", <u>M.R. Espino</u> <u>Estévez</u>, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz and J. Pérez Peña. 3° European conference on environmental applications of advanced oxidation processes (EAAOP3), Almería (España). Universidad de Almería. Plataforma Solar de Almería.

2013, Oct "Photocatalytic degradation of fungicide imazalil by means of supported TiO₂." Dunia E. Santiago, <u>M.R. Espino-Estévez</u>, Gabriel V. González, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña. 3° European conference on environmental applications of advanced oxidation processes (EAAOP3), Almería (España). Universidad de Almería. Plataforma Solar de Almería.

2012, Jun "Photocatalytic degradation of phenol with TiO₂-films prepared by dipcoating methods", <u>M.R. Espino Estévez</u>, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, C. Fernández Rodríguez and J. Pérez Peña. SPEA 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: environmental applications, Oporto (Portugal). Portuguese Chemical Society.

8.2 ARTICULOS.

David G. Calatayud, Teresa Jardiel, Marco Peiteado, Cristina Fernández Rodríguez, <u>M.</u> <u>Rocio Espino Estévez</u>, Jose M. Doña Rodríguez, Francisco J. Palomares, Fausto Rubio, Daniel Fernández-Hevia and Amador C. Caballero, "Highly photoactive anatase nanoparticles obtained using trifluoroacetic acid as electron scavenger and morphological control agent", Journal of Materials Chemistry A (2013), 1, 14358-14367.

Dunia E. Santiago, <u>M.R. Espino-Estévez</u>, Gabriel V. González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, "Photocatalytic treatment of water containing imazalil using animmobilized TiO₂ photoreactor". Applied Catalysis A: General 498 (2015) 1–9

<u>M. Rocío Espino-Estévez</u>, Cristina Fernández-Rodríguez, Oscar M. González-Díaz, José A. Navío, Daniel Fernández-Hevia, José M. Doña-Rodríguez, " Enhancement of stability and photoactivity of TiO_2 coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. Chemical Engineering Journal 279 (2015) 488–497

M.R. Espino-Estévez, Cristina Fernández-Rodríguez, Oscar M. González-Díaz, J. Araña, J.P. Espinós, J.A. Ortega-Méndez and José M. Doña-Rodríguez, "Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol" Chemical Engineering Journal (2016). (*aceptado para publicación 05-04-2016*). Disponible online 09-04-2016: doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.016

ANEXO II: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9 REFERENCIAS.

[1] T. Kosjek, E. Heath, M. Petrović, D. Barceló, Mass spectrometry for identifying pharmaceutical biotransformation products in the environment, TrAC Trends in Analytical Chemistry. 26 (2007) 1076-1085.

[2] S.D. Richardson, Water analysis: emerging contaminants and current issues, Anal. Chem. 81 (2009) 4645-4677.

[3] García-Gómez C., Gortáres-Moroyoqui P. y Drogui P, Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción, Revista QuímicaViva. 2 (2011) 96-105.

[4] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, Environ. Health Perspect. 107 (1999) 907-938.

[5] T.P. Knepper, F. Sacher, F.T. Lange, H.J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner, Detection of polar organic substances relevant for drinking water, Waste Manage. 19 (1999) 77-99.

[6] M.M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide, J. Environ. Manage. 69 (2003) 169-176.

[7] S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringer, C. Pulgarin, Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, Applied Catalysis B: Environmental. 27 (2000) 153-168.

[8] Directive 2008/105/EC of the European Parliament and Council dated December 16,2008, on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy.

[9] A. Achilleos, E. Hapeshi, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, Chem. Eng. J. 161 (2010) 53-59.

[10] M. Bodzek, M. Dudziak, Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes, Desalination. 198 (2006) 24-32.

[11] A.I. Schäfer, L.D. Nghiem, T.D. Waite, Removal of the Natural Hormone Estrone from Aqueous Solutions Using Nanofiltration and Reverse Osmosis, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 182-188.

[12] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, Analytical and Bioanalytical Chemistry. 387 (2007) 1365-1377.

[13] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller, Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1061-1068.

[14] M. Ahel, W. Giger, C. Schaffner, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—II. Occurrence and transformation in rivers, Water Res. 28 (1994) 1143-1152.

[15] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, J. Environ. Eng. 128 (2002) 253-260.

[16] M. Petrovic, A. Diaz, F. Ventura, D. Barceló, Occurrence and Removal of Estrogenic Short-Chain Ethoxy Nonylphenolic Compounds and Their Halogenated Derivatives during Drinking Water Production, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4442-4448.

[17] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation, Environ. Technol. 27 (2006) 183-192.

[18] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, Desalination. 239 (2009) 229-246.

[19] N. Klamerth, L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Degradation of fifteen emerging contaminants at μ g L–1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents, Water Res. 44 (2010) 545-554.

[20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Toluene, 2015. http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=161&tid=29, 2015 (último acceso: 12/12/15).

[21] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices, 7th Edition. (2014) 394.

[22] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Límites de exposición profesional para agentes químicos en España.
http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORES%20LI MITE/Valores%20limite/Limites2015/Limites%20de%20exposicion%202015.pdf, 2015 (último acceso: 12/12/15).

[23] B. Harland, F. Whitby, M. Comber, Measurement of volatile aromatic hydrocarbons in an industrial estuary, Int. J. Environ. Anal. Chem. 20 (1985) 295-311.

[24] N. Martí, D. Aguado, L. Segovia-Martínez, A. Bouzas, A. Seco, Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain, Mar. Pollut. Bull. 62 (2011) 615-625.

[25] L. Lin, Y. Chai, B. Zhao, W. Wei, D. He, B. He, Q. Tang, Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs, Open Journal of Inorganic Chemistry. Vol.03No.01 (2013) 12.

[26] R.W. Matthews, S.R. McEvoy, Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide, J. Photochem. Photobiol. A. 64 (1992) 231-246.

[27] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, Journal of Catalysis. 122 (1990) 178-192.

[28] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.

[29] Xiuzhen Wei, Guangfeng Zhu, Jinfeng Fang, and Jinyuan Chen, Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles, International Journal of Photoenergy. 2013 (2013) 1-6.

[30] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry. 32 (2004) 33-177.

[31] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 100 (2010) 346-354.

[32] Marina Maicu, Estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en TiO_2 , sulfatado y no sulfatado, y modificado con Pt, Au y Pd. (Tesis Doctoral). Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Sevilla, 2010.

[33] G. Sivalingam, M.H. Priya, G. Madras, Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO_2 , Applied Catalysis B: Environmental. 51 (2004) 67-76.

[34] Fernández Ibañez Pilar, Procesos de fotocatálisis solar para la detoxificación y descontaminación de aguas., Tecnia. Vol. 20 No. 2 (2010) 24-35.

[35] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis Today. 53 (1999) 115-129.

[36]J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, Catalysis Today. 24 (1995) 157-164.

[37] J.C. Crittenden, Y. Zhang, D.W. Hand, D.L. Perram, E.G. Marchand, Solar Detoxification of Fuel-Contaminated Groundwater Using Fixed-Bed Photocatalysts, Water Environ. Res. 68 (1996) 270-278.

[38] J.L. Cao, W.H. Leng, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Adsorption behavior and photooxidation kinetics of OH- at TiO_2 thin film electrodes, Acta Phys. Chin. Sin. 20 (2004) 735.

[39] H. Zhao, S. Xu, J. Zhong, X. Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, Catalysis Today. 93 (2004) 857-861.

[40] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P.K. Robertson, Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 86 (2011) 1002-1017.

[41] H.I. De Lasa, B. Serrano, M. Salaices, Photocatalytic reaction engineering, 1 st edition, Springer, New York, 2005. ISBN: 978-1-4419-3627-1

[42] T.A Ring, Processing monosized TiO_2 powders generated with HPC dispersant. American Ceramic Society Bulletin, 65 (12), 1574-1577

[43] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton, Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads, J. Photochem. Photobiol. A. 132 (2000) 121-128.

[44] I. Turkevych, Y. Pihosh, M. Goto, A. Kasahara, M. Tosa, S. Kato, K. Takehana, T. Takamasu, G. Kido, N. Koguchi, Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate, Thin Solid Films. 516 (2008) 2387-2391.

[45] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, Dyes and Pigments. 77 (2008) 327-334.

[46] R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E.V. Santos, A.J. González, M.A. Blesa, Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea», Segunda edición, editores B.Sánchez Cabrero y MA Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid.ISBN (2001) 84-7834.

[47] M.I. Maldonado, S. Suárez, N. Miranda-García y B. Sánchez, Fotocatálisis solar mediante TiO_2 inmovilizado, in: Consolider Tragua (Ed.), Tecnología de tratamiento de aguas para su reutilización (2013), pp 89-108.

[48] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, Applied Catalysis B: Environmental. 7 (1995) 49-63.

[49] C.M. Malengreaux, A. Timmermans, S.L. Pirard, S.D. Lambert, J. Pirard, D. Poelman, B. Heinrichs, Optimized deposition of TiO2 thin films produced by a non-aqueous sol–gel method and quantification of their photocatalytic activity, Chem. Eng. J. 195–196 (2012) 347-358.

[50] C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach, Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol–gel process, Thin Solid Films. 418 (2002) 79-84.

[51] P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, M. Ali Al Sawah, Deposition and characterisation of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors, Applied Catalysis A: General. 360 (2009) 154-162.

[52] R. Molina, Y. Segura, F. Martínez, J.A. Melero, Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems, Chem. Eng. J. 203 (2012) 212-222.

[53] T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, S. Sakka, Photoelectrochemical properties of TiO_2 coating films prepared using different solvents by the sol-gel method, Thin Solid Films. 283 (1996) 188-195.

[54] M.R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J.A. Navío,
D. Fernández-Hevia, J.M. Doña-Rodríguez, Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters, Chem. Eng. J. 279 (2015): 488-497.

[55] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano, Photocatalytic thin films of TiO2 formed by a sol–gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, Thin Solid Films. 516 (2008) 3802-3807.

[56] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO 2 thin films and particles using sol–gel method modified with nonionic surfactants, Thin Solid Films. 510 (2006) 107-114.

[57] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, TiO_2 optical coating layers for self-cleaning applications, Ceram. Int. 34 (2008) 1067-1071.

[58] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. Marin, TiO_2 thin films for photocatalytic applications, Thin solid films: process and applications. 37 (2008) 2.

[59] H. Selcuk, W. Zaltner, J.J. Sene, M. Bekbolet, M.A. Anderson, Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of 1% Pt Doped TiO_2 for the Detoxification of Water, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 653-658.

[60] H.M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water, Chem. Eng. J. 113 (2005) 65-72.

[61] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO2: Effects of particle size and structural composition, Catalysis Today. 129 (2007) 43-49.

[62] M.K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A. 189 (2007) 258-263.

[63] R. Priya, K.V. Baiju, S. Shukla, S. Biju, M.L.P. Reddy, K.R. Patil, K.G.K. Warrier, Enhanced Solar-Radiation Induced Photocatalytic Activity of Surface-Modified Nanocrystalline Anatase-Titania, Catalysis Letters. 128 (2009) 137-143.

[64] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2344-2355.

[65] L. Daniel, H. Nagai, N. Yoshida, M. Sato, Photocatalytic Activity of Vis-Responsive Ag-Nanoparticles/TiO₂ Composite Thin Films Fabricated by Molecular Precursor Method (MPM), Catalysts. 3 (2013) 625-645.

[66] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y. Xu, Synthesis of $M@TiO_2$ (M = Au, Pd, Pt) Core-Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 9136-9145.

[67] H. Tran, J. Scott, K. Chiang, R. Amal, Clarifying the role of silver deposits on titania for the photocatalytic mineralisation of organic compounds, J. Photochem. Photobiol. A. 183 (2006) 41-52.

[68] S. Jin, F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, Chem. Eng. J. 97 (2004) 203-211.

[69] I. Tunc, The effect of the presence of Ag nanoparticles on the photocatalytic degradation of oxalic acid adsorbed on TiO_2 nanoparticles monitored by ATR-FTIR, Mater. Chem. Phys. 144 (2014) 444-450.

[70] A. Dobosz, A. Sobczyński, The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol, Water Res. 37 (2003) 1489-1496.

[71] M. Sökmen, D. Allen, F. Akkaş, N. Kartal, F. Acar, Photo-Degradation of Some Dyes using Ag-Loaded Titaniumdioxide, Water Air Soil Pollut. 132 (2001) 153-163.

[72] A. Sclafani, M. Mozzanega, P. Pichat, Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol, J. Photochem. Photobiol. A. 59 (1991) 181-189.

[73] J. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A.R. González-Elipe, A. Fernández, Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO_2 and Ag-TiO₂ coatings on quartz, Applied Catalysis B: Environmental. 13 (1997) 219-228.

[74] M.M. Kondo, W.F. Jardim, Photodegradation of chloroform and urea using Agloaded titanium dioxide as catalyst, Water Res. 25 (1991) 823-827.

[75] M.Y. Abdelaal, R.M. Mohamed, Novel Pd/TiO2 nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation, J. Alloys Compounds. 576 (2013) 201-207.

[76] C. Chan, C. Chang, W. Hsu, S. Wang, J. Lin, Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO₂ thin films, Chem. Eng. J. 152 (2009) 492-497.

[77] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation, J. Photochem. Photobiol. A. 148 (2002) 223-231.

[78] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, Photocatalytic properties of TiO_2 modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environmental. 63 (2006) 266-271.

[79] A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, D.W. Bahnemann, Photodeposition of precious metals onto mesoporous TiO_2 nanocrystals with enhanced their photocatalytic activity for methanol oxidation, Catalysis Today. 209 (2013) 2-7.

[80] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Effect of Sulfate Pretreatment on Gold-Modified TiO_2 for Photocatalytic Applications, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 12840-12847.

[81] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío,
M. Macías, J. Pérez Peña, Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO₂-based photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 127 (2012) 112-120.

[82] B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, Role of platinum deposited on TiO_2 in phenol photocatalytic oxidation, Langmuir. 19 (2003) 3151-3156.

[83] N. Sobana, K. Selvam, M. Swaminathan, Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red 23 using nano-Ag doped TiO₂, Separation and Purification Technology. 62 (2008) 648-653.

[84] P. Wei, J. Liu, Z. Li, Effect of Pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO_2 microspheres, Ceram. Int. 39 (2013) 5387-5391.

[85] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña, 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 (2012) 28-34.

[86] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña., Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol–gel synthesized nanocrystalline TiO2: Operational parameters optimization and toxicity studies, Chem. Eng. J. 203 (2012) 52-62.

[87] L. Pastrana-Martinez, J.L. Faria, J. Dona-Rodriguez, C. Fernandez-Rodriguez, A.M.T. Silva, Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism, Applied Catalysis B, Environmental. 113 (2012) 221-227.

[89] J. Lee, W. Choi, Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO2: Substrate Specificity and the Effect of Pt Oxidation State, J Phys Chem B. 109 (2005) 7399-7406.

[90] P.G. Mein, A.H. Reidies, Heavy metal-manganese oxidation catalysts and process of producing same U.S. Patent No. 4,299,735. 10 Nov. 1981.

[91] A. KITAMURA, M. YUI, Reevaluation of Thermodynamic Data for Hydroxide and Hydrolysis Species of Palladium(II) Using the Brønsted-Guggenheim-Scatchard Model, J Nucl Sci Technol. 47 (2010) 760-770.

[92] A. Mills, G. Hill, M. Stewart, D. Graham, W.E. Smith, S. Hodgen, P.J. Halfpenny,
K. Faulds, P. Robertson, Characterization of Novel Ag on TiO₂ Films for Surface-Enhanced Raman Scattering, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 922-928.

[93] T.D. Reynolds, S.K. Kalpathy, S. Kumar, L.F. Francis, Dip coating of charged colloidal suspensions onto substrates with patterned wettability: Coating regime maps, J. Colloid Interface Sci. 352 (2010) 202-210.

[94] H.O. Pierson, 2 - Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, in: H.O. Pierson (Ed.), Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition), William Andrew Publishing, Norwich, NY, 1999, pp. 36-67.

[95] K.L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, Progress in Materials Science.48 (2003) 57-170.

[96] C.S. Blackman, I.P. Parkin, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of crystalline monoclinic WO3 and WO3-x thin films from reaction of WCl6 with O-containing solvents and their photochromic and electrochromic properties, Chemistry of Materials. 17 (2005) 1583-1590.

[97] H. Tomaszewski, K. Eufinger, H. Poelman, D. Poelman, R. De Gryse, P.F. Smet, G.B. Marin, Effect of Substrate Sodium Content on Crystallization and Photocatalytic Activity of TiO2 Films Prepared by DC Magnetron Sputtering, International Journal of Photoenergy. 2007 (2007) 5.

[98] Aziz, Radhiyah A. and Sopyan, Iis, Recent Progress on Development of TiO_2 Thin Film Photocatalysts for Pollutant Removal, Recent Patents on Materials Science. 2 (2009) 88-111.

[99] R.G. Palgrave, I.P. Parkin, Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition Using Nanoparticle Precursors: A Route to Nanocomposite Thin Films, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 1587-1597.

[100] M.V.P. Sharma, G. Sadanandam, A. Ratnamala, V.D. Kumari, M.Subrahmanyam, An efficient and novel porous nanosilica supported TiO2 photocatalyst for pesticide degradation using solar light, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 626-633.

[101] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 8300-8306.

[102] F. Akbal, A.N. Onar, Photocatalytic degradation of phenol, Environ. Monit. Assess. 83 (2003) 295-302.

[103] T. Sauer, G.C. Neto, H. Jose, R. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO_2 slurry reactor, J. Photochem. Photobiol. A. 149 (2002) 147-154.

[104] S. Schrank, H. José, R. Moreira, Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO 2 slurry reactor, J. Photochem. Photobiol. A. 147 (2002) 71-76.

[105] C. Wu, H. Chang, J. Chern, Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor, J. Hazard. Mater. 137 (2006) 336-343.

[106] A.P. Toor, A. Verma, C. Jotshi, P. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, Dyes and Pigments. 68 (2006) 53-60.

[107] P. Christensen, T. Curtis, T. Egerton, S. Kosa, J. Tinlin, Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental. 41 (2003) 371-386.

[108] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, C. Pablos, Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, Catalysis Today. 144 (2009) 48-54.

[109] M.N. Chong, S. Lei, B. Jin, C. Saint, C.W.K. Chow, Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, Separation and Purification Technology. 67 (2009) 355-363.

[110] C. Tang, V. Chen, The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO2/UV in an annular photoreactor, Water Res. 38 (2004) 2775-2781.

[111] C. Pablos, J. Marugán, R. van Grieken, E. Serrano, Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂, Water Res. 47 (2013) 1237-1245.

[112] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos, Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental. 93 (2009) 112-118.

[113] J. Kumar, A. Bansal, CFD simulations of immobilized-titanium dioxide based annular photocatalytic reactor: Model development and experimental validation, Indian J. Chem. Technol. 22 (2015) 95-104.

[114] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, Separation and Purification Technology. 28 (2002) 87-102.

[115] R. Wang, D. Ren, S. Xia, Y. Zhang, J. Zhao, Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO2 and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR), J. Hazard. Mater. 169 (2009) 926-932.

[116] L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson, Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO_2 nanofilm, Desalination. 211 (2007) 1-9.

[117] J. Lee, M. Kim, B. Kim, Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO₂ immobilized on the glass-tubes of UV lamps, Water Res. 36 (2002) 1776-1782.

[118] R.A. Palominos, A. Mora, M.A. Mondaca, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla, Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO₂, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 460-464.

[119] Y. Ku, K. Tseng, W. Wang, Decomposition of Gaseous Acetone in an Annular Photoreactor Coated with TiO₂ Thin Film, Water Air Soil Pollut. 168 (2005) 313-323.

[120] Q. Geng, Q. Guo, X. Yue, Adsorption and Photocatalytic Degradation Kinetics of Gaseous Cyclohexane in an Annular Fluidized Bed Photocatalytic Reactor, Ind Eng Chem Res. 49 (2010) 4644-4652.

[121] D.E. Santiago, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, A.M.T. Silva, Optimization of the degradation of

imazalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 138–139 (2013) 391-400.

[122] D.G. Calatayud, T. Jardiel, M. Peiteado, C.F. Rodriguez, M.R. Espino Estevez, J.M. Dona Rodriguez, F.J. Palomares, F. Rubio, D. Fernandez-Hevia, A.C. Caballero, Highly photoactive anatase nanoparticles obtained using trifluoroacetic acid as an electron scavenger and morphological control agent, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 14358-14367.

[123] A. Mills, J. Wang, Simultaneous monitoring of the destruction of stearic acid and generation of carbon dioxide by self-cleaning semiconductor photocatalytic films, J. Photochem. Photobiol. A. 182 (2006) 181-186.

[124] A. Mills, N. Wells, C. O'Rourke, Correlation between ΔAbs , ΔRGB (red) and stearic acid destruction rates using commercial self-cleaning glass as the photocatalyst, Catalysis Today. 230 (2014) 245-249.

[125] R. Quesada-Cabrera, A. Mills, C. O'Rourke, Action spectra of P25 TiO_2 and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid, Applied Catalysis B: Environmental. 150–151 (2014) 338-344.

[126] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, J Phys Chem B. 104 (2000) 3481-3487.

[127] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique, physica status solidi (b). 38 (1970) 363-367.

[128] C.D. Wagner., L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211-225. [129] C.D. Wagner, Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter, Faraday Discuss. Chem. Soc. 60 (1975) 291-300.

[130] Douglas A. Skoog, James J. Leary., Análisis Instrumental, 4º edición, McGraw-Hill (2001).

[131] M.C. Gutiérrez, M.Droguet. La cromatografía de gases y la espectometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor." La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". Boletín Intexter, 122 (2002) 35-41.

[132] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, Silver metallisation of titania particles: effects on photoactivity for the oxidation of organics, Chem. Eng. J. 98 (2004) 127-139.

[133] F. Wang, J.H. Ho, Y. Jiang, R. Amal, Tuning Phase Composition of TiO_2 by Sn^{4+} Doping for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 23941-23948.

[134] A. Zielińska-Jurek, A. Zaleska, Ag/Pt-modified TiO₂ nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase, Catalysis Today. 230 (2014) 104-111.

[135] J.J. Murcia, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO_2 by platinisation, Applied Catalysis B: Environmental. 126 (2012) 76-85.

[136] A.J. Haes, C.L. Haynes, A.D. McFarland, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, S. Zou, Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy, MRS Bull. 30 (2005) 368-375.

[137] K.H. Leong, H.Y. Chu, S. Ibrahim, P. Saravanan, Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO_2 for enhanced surface plasmon resonance-stimulated, visiblelight-driven photocatalytic activity, Beilstein Journal of Nanotechnology. 6 (2015) 428-437.

[138] T. Hirakawa, P.V. Kamat, Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO2 Clusters, Langmuir. 20 (2004) 5645-5647.

[139] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, Sol—gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO_2 films containing Au and Ag metal particles, Thin Solid Films. 277 (1996) 147-154.

[140] M. D'Arienzo, J. Carbajo, A. Bahamonde, M. Crippa, S. Polizzi, R. Scotti, L. Wahba, F. Morazzoni, Photogenerated Defects in Shape-Controlled TiO₂ Anatase Nanocrystals: A Probe To Evaluate the Role of Crystal Facets in Photocatalytic Processes, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 17652-17661.

[141] L.F. Scatena, M.G. Brown, G.L. Richmond, Water at Hydrophobic Surfaces: Weak Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects, Science. 292 (2001) 908-912.

[142] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, FTIR Study of the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts, Journal of Catalysis. 188 (1999) 176-185.

[143] H. Al-Abadleh, V.H. Grassian, FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces, Langmuir. 19 (2003) 341-347.

[144] Z. Yu, S.S.C. Chuang, In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂, Journal of Catalysis. 246 (2007) 118-126.

[145] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces, J Phys Chem B. 104 (2000) 9842-9850.

[146] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 9 (2008) 1-12.

[147] D. Bamba, P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, B. Dongui, Photocatalytic degradation of the diuron pesticide, Environmental Chemistry Letters. 6 (2008) 163-167.

[148] D. Portillo, Síntesis de nuevos catalizadores y estudio de se eficiencia en la eliminanción de contaminantes fenólicos. (Tesis Doctoral), Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM, Las Palmas de G.C, (España) 2013.

[149] C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, I. Seck, D. Zerbani, D. Portillo, J. Perez-Peña, Synthesis of highly photoactive TiO₂ and Pt/TiO₂ nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications, Applied Catalysis B: Environmental. 125 (2012) 383-389.

[150] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics, Langmuir. 22 (2006) 3606-3613.

[151] M. Khraisheh, L. Wu, A.H. Al-Muhtaseb, A.B. Albadarin, G.M. Walker, Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts, Chem. Eng. J. 213 (2012) 125-134.

[152] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO_2 for the photocatalytic decomposition of phenol, J. Photochem. Photobiol. A. 217 (2011) 275-283.

[153] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, Water Res. 46 (2012) 5453-5471.

[154] Z. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in wastewater, Chem. Eng. J. 119 (2006) 55-59. [155] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy, Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles, J. Photochem. Photobiol. A. 148 (2002) 233-245.

[156] X. Pan, Y. Xu, Defect-Mediated Growth of Noble-Metal (Ag, Pt, and Pd) Nanoparticles on TiO_2 with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Redox Reactions under Visible Light, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 17996-18005.

[157] A. Amorisco, I. Losito, F. Palmisano, P.G. Zambonin, Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry, Rapid Communications in Mass Spectrometry. 19 (2005) 1507-1516.

[158] M.V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light, Chemosphere. 72 (2008) 644-651.

[159] M.J. López-Muñoz, A. Revilla, J. Aguado, Heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: Experimental design and intermediate products analysis, Catalysis Today. 209 (2013) 99-107.

[160] F. Galichet, G. Mailhot, F. Bonnemoy, J. Bohatier, M. Bolte, Iron(III) photoinduced degradation of isoproturon: correlation between degradation and toxicity, Pest Manag. Sci. 58 (2002) 707-712.

[161] G. mascolo, A. Lopez, H. James, M. Fielding, By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation, Water Res. 35 (2001) 1695-1704.

[162] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects. 151 (1999) 329-338. [163] Santos P.M, Silva S.A, Justino G.C, Vieira A.J, Demethylation of theophylline (1,3-dimethylxanthine) to 1-methylxanthine: the first step of an antioxidising cascade, Redox Rep. 15 (2010) 138-144.

[164] I. Dalmázio, L.S. Santos, R.P. Lopes, M.N. Eberlin, R. Augusti, Advanced Oxidation of Caffeine in Water: On-Line and Real-Time Monitoring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 5982-5988.

[165] N.G. Moustakas, A.G. Kontos, V. Likodimos, F. Katsaros, N. Boukos, D. Tsoutsou, A. Dimoulas, G.E. Romanos, D.D. Dionysiou, P. Falaras, Inorganic–organic core–shell titania nanoparticles for efficient visible light activated photocatalysis, Applied Catalysis B: Environmental. 130–131 (2013) 14-24.

[166] C. Postigo, C. Sirtori, I. Oller, S. Malato, M.I. Maldonado, M. López de Alda, D. Barceló, Solar transformation and photocatalytic treatment of cocaine in water: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation, Applied Catalysis B: Environmental. 104 (2011) 37-48.

[167] M. Canle L., J.A. Santaballa, E. Vulliet, On the mechanism of TiO_2 -photocatalyzed degradation of aniline derivatives, J. Photochem. Photobiol. A. 175 (2005) 192-200.

[168] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, Applied Catalysis B: Environmental. 67 (2006) 197-205.

[169] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. d'Ischia, Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H_2O_2 and ozone, Water Res. 38 (2004) 414-422.

[170] A.A. Cavalheiro, J.C. Bruno, M.J. Saeki, J.P.S. Valente, A.O. Florentino, Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO_2 thin films, Thin Solid Films. 516 (2008) 6240-6244.

[171] T. Poiger, H. Buser, M.D. Müller, Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling, Environmental Toxicology and Chemistry. 20 (2001) 256-263.

[172] S. Encinas, F. Bosca, M.A. Miranda, Phototoxicity Associated with Diclofenac: A Photophysical, Photochemical, and Photobiological Study on the Drug and Its Photoproducts, Chem. Res. Toxicol. 11 (1998) 946-952.

[173] X. Cheng, H. Liu, Q. Chen, J. Li, P. Wang, Preparation and characterization of palladium nano-crystallite decorated TiO_2 nano-tubes photoelectrode and its enhanced photocatalytic efficiency for degradation of diclofenac, J. Hazard. Mater. 254 (2013) 141-148.

[174] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, Water Res. 44 (2010) 2997-3027.

[175] W. Zhang, T. An, M. Cui, G. Sheng, J. Fu, Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor, Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 80 (2005) 223-229.

[176] B.J.R. Thio, D. Zhou, A.A. Keller, Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles, J. Hazard. Mater. 189 (2011) 556-563.

[177] M. Zhu, H. Wang, A.A. Keller, T. Wang, F. Li, The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths, Sci. Total Environ. 487 (2014) 375-380.

[178] P. Chandran, S. Netha, S. Sudheer Khan, Effect of humic acid on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 138 (2014) 155-159.

[179] C. Lin, K. Lin, Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: the effects of humic substances and organic mixtures, Chemosphere. 66 (2007) 1872-1877.

[180] C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂films prepared by sol–gel methods, Applied Catalysis B: Environmental. 39 (2002) 331-342.

[181] R.S. Sonawane, S.G. Hegde, M.K. Dongare, Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating, Mater. Chem. Phys. 77 (2003) 744-750.

[182] M. Keshmiri, T. Troczynski, M. Mohseni, Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol–gel TiO₂ photocatalytic coatings, J. Hazard. Mater. 128 (2006) 130-137.

[183] J. Araña, V.M. Rodríguez López, E. Pulido Melián, M.I. Suárez Reyes, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, Comparative study of phenolic compounds mixtures, Catalysis Today. 129 (2007) 177-184.

[184] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, C. Pablos, Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, Catalysis Today. 144 (2009) 48-54.

[185] J. Ryu, W. Choi, Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO_2 and Multiactivity Test for Water Treatment Application, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 294-300.

[186] J. Chen, Z. Hu, D. Wang, C. Gao, R. Ji, Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO₂: Parameters and by-products analysis, Desalination. 258 (2010) 28-33.

[187] F. Machado, P. Boule, Photonitration and photonitrosation of phenolic derivatives induced in aqueous solution by excitation of nitrite and nitrate ions, J. Photochem. Photobiol. A. 86 (1995) 73-80.

[188] P. Warneck, C. Wurzinger, Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution, J. Phys. Chem. 92 (1988) 6278-6283.

[189] Gobierno de Canarias, Plan Hidrológico Insular de Gran Canaria ((DECRETO 33/2015), 2015).

[190] M.M. Kosanić, Photocatalytic degradation of oxalic acid over TiO₂ power, J. Photochem. Photobiol. A. 119 (1998) 119-122.

[191] S. Thomas, A. Alatrache, M. Pons, O. Zahraa, Degradation of the herbicide isoproturon by a photocatalytic process, Comptes Rendus Chimie. 17 (2014) 824-831.

[192] Y. Li, C. Yang, X. Guo, Z. Dang, X. Li, Q. Zhang, Effects of humic acids on the aggregation and sorption of nano-TiO2, Chemosphere. 119 (2015) 171-176.

[193] A.V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, Effect of deposition of Ag on TiO2 nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 906-913.

[194] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, Catalysts. 2 (2012) 572-601.

[195] J. Schäffer, Immobilization of TiO_2 : Via different routes for photocatalytic reactions in a PDMS based microreactor. (Tesis para el grado de Licenciatura en Ciencias) Faculty of Science and Technology, 2012.

[196] V. Aruoja, M. Sihtmäe, H. Dubourguier, A. Kahru, Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae Pseudokirchneriella subcapitata and bacteria Vibrio fischeri: Comparison with published data and QSARs, Chemosphere. 84 (2011) 1310-1320.

[197] A. Karci, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci, M. Bekbölet, Transformation of 2,4dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution, J. Photochem. Photobiol. A. 230 (2012) 65-73.

[198] I. Seck, Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂: Estudios de la degradación de los herbicidas ácido 2,4-Diclorofenoxiacético y bentazona mediante fotocatálisis heterogénea a escala de laboratorio y de Planta Piloto Solar. (Tesis Doctoral), Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM, Las Palmas de G.C, (España) 2012.

[199] W. Qiu, Y. Zheng, A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability, Applied Catalysis B: Environmental. 71 (2007) 151-162.

[200] D.M.A. Alrousan, M.I. Polo-López, P.S.M. Dunlop, P. Fernández-Ibáñez, J.A. Byrne, Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors, Applied Catalysis B: Environmental. 128 (2012) 126-134.

[201] E.I. Cedillo-Gonzalez, M. Montorsi, C. Mugoni, M. Montorsi, C. Siligardi, Improvement of the Adhesion Between TiO2 Nanofilm and Glass Substrate by Roughness Modifications, Physics Procedia. 40 (2013) 19-29.

[202] A. Vrhovšek, O. Gereben, A. Jamnik, L. Pusztai, Hydrogen Bonding and Molecular Aggregates in Liquid Methanol, Ethanol, and 1-Propanol, J Phys Chem B. 115 (2011) 13473-13488.

[203] ASTM International, ASTM D3330 / D3330M-04(2010), Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape (West Conshohocken, PA,2010).

[204] M.C. Hidalgo, S. Sakthivel, D. Bahnemann, Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass, Applied Catalysis A: General. 277 (2004) 183-189.

[205] M.E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li, E.G. Søgaard, Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films, J. Photochem. Photobiol. A. 200 (2008) 192-200.

[206] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Development of Easy and Reproducible Immobilization Techniques Using TiO2 for Photocatalytic Degradation of Aquatic Pollutants, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 32 (2004) 201-213.

[207] S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, Immobilization of TiO2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, Applied Catalysis B: Environmental. 74 (2007) 53-62.

[208] A.K.P.D. Savio, D. Starikov, A. Bensaoula, R. Pillai, T.G. de la, F.C. Robles Hernández, Tunable TiO2 (anatase and rutile) materials manufactured by mechanical means, Ceram. Int. 38 (2012) 3529-3535.

[209] X. Pan, X. Ma, Study on the milling-induced transformation in TiO_2 powder with different grain sizes, Mater Lett. 58 (2004) 513-515.

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

[211] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, Applied Catalysis B: Environmental. 156–157 (2014) 284-292.

[212] M.I. Franch, J. Peral, X. Domènech, R.F. Howe, J.A. Ayllón, Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 by adsorbed aluminium(III), Applied Catalysis B: Environmental. 55 (2005) 105-113.

[213] D.E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, G.V. González, J. Araña, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO2 photoreactor, Applied Catalysis A: General. 498 (2015) 1-9.

[214] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li, Surface Phases of TiO₂ Nanoparticles Studied by UV Raman Spectroscopy and FT-IR Spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 7710-7716.

[215] R.Q. Cabrera, E.R. Latimer, A. Kafizas, C.S. Blackman, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Photocatalytic activity of needle-like TiO₂/WO₃-x thin films prepared by chemical vapour deposition, J. Photochem. Photobiol. A. 239 (2012) 60-64.

[216] A. Mills, N. Elliott, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, R.J. Clark, Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A. 151 (2002) 171-179.

[217] G. Martra, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, The role of H2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: A FTIR study, Catalysis Today. 53 (1999) 695-702.

[218] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, Chemosphere. 68 (2007) 1821-1829.

[219] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J. Chovelon, Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization, Applied Catalysis B: Environmental. 86 (2009) 159-165.

[220] L. Zhang, W.A. Anderson, S. Sawell, C. Moralejo, Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene, Chemosphere. 68 (2007) 546-553.

[221] S. Lee, J. Scott, K. Chiang, R. Amal, Nanosized metal deposits on titanium dioxide for augmenting gas-phase toluene photooxidation, Journal of Nanoparticle Research. 11 (2009) 209-219.

[222] V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, P.B. Tavares, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO2 supported noble metal catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 99 (2010) 198-205.

[223] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO2, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 320 (2010) 14-18.

[224] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO_2 -SiO₂ catalyst, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 45 (2006) 959-964.

[225] A. Maira, K. Yeung, J. Soria, J. Coronado, C. Belver, C. Lee, V. Augugliaro, Gasphase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. 29 (2001) 327-336.

[226] S. Ardizzone, C. Bianchi, G. Cappelletti, A. Naldoni, C. Pirola, Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: relationship between surface species and catalyst features, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 6671-6676.

[227] M. Nagao, Y. Suda, Adsorption of benzene, toluene, and chlorobenzene on titanium dioxide, Langmuir. 5 (1989) 42-47.

[228] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J.J. Lamson, R. Zhao, Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene, Applied Catalysis B: Environmental. 89 (2009) 570-576.

[229] Y. Irokawa, T. Morikawa, K. Aoki, S. Kosaka, T. Ohwaki, Y. Taga, Photodegradation of toluene over TiO_2 -xNx under visible light irradiation, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 1116-1121.

[230] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, Chemistry of Materials. 14 (2002) 2812-2816.

[231] P. Peerakiatkhajorn, C. Chawengkijwanich, W. Onreabroy, S. Chiarakorn, Novel Photocatalytic Ag/TiO2 Thin Film on Polyvinyl Chloride for Gaseous BTEX Treatment, Mater. Sci. Forum. 712 (2012) 133.

[232] X. Li, X. Zou, Z. Qu, Q. Zhao, L. Wang, Photocatalytic degradation of gaseous toluene over Ag-doping TiO2 nanotube powder prepared by anodization coupled with impregnation method, Chemosphere. 83 (2011) 674-679.

[233] T.A. Kandiel, R. Dillert, L. Robben, D.W. Bahnemann, Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions, Catalysis Today. 161 (2011) 196-201.

[234] D. Lee, Y. Chen, Nano Ag/TiO2 catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45 (2014) 705-712.

[235] K. Sekiguchi, K. Yamamoto, K. Sakamoto, Photocatalytic degradation of gaseous toluene in an ultrasonic mist containing TiO₂ particles, Catalysis Communications. 9 (2008) 281-285.

[236] C. Ao, S. Lee, C. Mak, L. Chan, Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO, Applied Catalysis B: Environmental. 42 (2003) 119-129.

[237] J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO_2 catalyst: comparison of three UV sources, Chemosphere. 57 (2004) 663-671.

[238] M.J. Hernández-Rodríguez, E. Pulido Melián, O. González-Díaz, J.M.Doña-Rodríguez, J. Pérez Peña., Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NOx (8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications.Tesalónica, Grecia (Póster) 2014.

[239] J. M. Díaz González, Evaluación de las propiedades físico-químicas determinantes en la eficiencia de fotocatalizadores comerciales (Trabajo Fin de Grado), Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM, Las Palmas de G.C, (España) 2014.

[240] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO2, Applied Catalysis B: Environmental. 146 (2014) 123-130.

[241] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation, Applied Catalysis B: Environmental. 20 (1999) 15-27.

[242] C. Young, T.M. Lim, K. Chiang, J. Scott, R. Amal, Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental. 78 (2008) 1-10.

[243] C. Kim, J. Shin, S. An, H. Jang, T. Kim, Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped TiO₂/SiO₂ visible light photocatalysts, Chem. Eng. J. 204 (2012) 40-47.

[244] R. Méndez-Román, N. Cardona-Martínez, Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, Catalysis Today. 40 (1998) 353-365.

[245] L. Liao, C. Lien, D. Shieh, F. Chen, J. Lin, FTIR study of adsorption and photochemistry of amide on powdered TiO₂: Comparison of benzamide with acetamide, Physical Chemistry Chemical Physics. 4 (2002) 4584-4589.

[246] X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, S. Liu, FT-IR study of the photocatalytic degradation of gaseous toluene over UV-irradiated TiO_2 microballs: enhanced performance by hydrothermal treatment in alkaline solution, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 4709-4714.

[247] H. Einaga, K. Mochiduki, Y. Teraoka, Photocatalytic oxidation processes for toluene oxidation over TiO_2 catalysts, Catalysts. 3 (2013) 219-231.

[248] F. Moulis, J. Krýsa, Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, nbutyl acetate and toluene) on TiO_2 layer in a closed-loop reactor, Catalysis Today. 209 (2013) 153-158.

[249] J. Orth-Gerber, H. Kisch, S. Shanmugasundaram, Titanium dioxide photocatalyst containing carbon and method for its production (2009).

[250] P. Zabek, J. Eberl, H. Kisch, On the origin of visible light activity in carbonmodified titania, Photochemical and Photobiological Sciences. 8 (2009) 264-269.