



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

## **UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

*Departamento:* Química

*Programa de doctorado:* Ingeniería Ambiental y Desalinización

### **Título de la Tesis**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO<sub>2</sub>. ESTUDIOS DE LA DEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO Y BENTAZONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA A ESCALA DE LABORATORIO Y PLANTA PILOTO SOLAR”**

Tesis Doctoral presentada por D. ELHadji Idrissa Seck

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 \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_





UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES BASADOS  
EN TiO<sub>2</sub>. ESTUDIOS DE LA DEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS ÁCIDO  
2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO Y BENTAZONA MEDIANTE  
FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA A ESCALA DE LABORATORIO Y  
PLANTA PILOTO SOLAR”**

**TESIS DOCTORAL**



## *AGRADECIMIENTOS*

*Quiero expresar mi agradecimiento a todos los miembros del grupo de Fotocatálisis de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (F.E.A.M-C.I.D.I.A), y del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. A mi director y codirector, Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez y Dr. D. Óscar Manuel González Díaz y, al Dr. D. Jesús Pérez Peña.*

*Al Ministerio de Asuntos Exteriores y de Cooperación a través de la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID), por la financiación de esta Tesis Doctoral. A la D.G. de Investigación de la Comisión Europea que, a través del proyecto de investigación: Water Detoxification using innovative vi-Nanocatalysts (CLEAN WATER, Grant Agreement number 227017), ha financiado gran parte de la investigación realizada.*

*A mi mujer, mis padres y a mis hermanos, por la enorme paciencia que han demostrado tener durante estos años de investigación y el apoyo incondicional que me han brindado siempre.*



---

**INDÍCE**

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1	Recursos hidráulicos en Senegal.....	3
1.2	Agricultura intensiva y utilización de pesticidas en la zona del delta de Río Senegal .....	6
1.3	Impacto de la utilización de los pesticidas sobre el medioambiente .....	8
1.4	Técnicas convencionales de tratamiento del agua .....	10
1.5	Procesos de oxidación avanzadas, AOPs.....	12
1.5.1	Aspectos generales .....	12
1.5.2	La fotocatalisis heterogénea mediante TiO <sub>2</sub> .....	16
1.6	Radiación solar .....	44
1.7	Reactores fotocatalíticos solares .....	48
1.8	Objetivos de la Tesis Doctoral .....	52
1.9	Referencias.....	54
<b>2</b>	<b>MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>63</b>
2.1	Reactivos.....	65
2.1.1	Contaminantes.....	65
2.1.2	Fotocatalizadores .....	65
2.1.3	Aguas .....	66
2.1.4	Bacterias Luminiscentes .....	68
2.1.5	Lentejas de agua: Lemna minor.....	68
2.2	Materiales para las técnicas de síntesis.....	68
2.2.1	Reactor hidrotermal .....	69
2.2.2	Caracterización de fotocatalizadores .....	70
2.3	Técnicas analíticas .....	73
2.3.1	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV).....	73

2.3.2	Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS)	75
2.3.3	Determinación del tamaño de agregados .....	76
2.3.4	Cromatografía iónica .....	77
2.3.5	Analizador del carbono orgánico total (TOC).....	78
2.3.6	Eliminación del peróxido de hidrógeno mediante el método de adición de Catalasa .....	79
2.4	Ensayos de toxicidad.....	80
2.4.1	Microtox <i>Vibrio fischeri</i> .....	80
2.4.2	Lemna minor .....	83
2.5	Reactores.....	88
2.5.1	A escala Laboratorio.....	88
2.5.2	A escala de Planta Piloto Solar.....	90
2.6	Procedimientos.....	92
2.6.1	Estudios de adsorción .....	92
2.6.2	Estudios de fotoactividad.....	93
2.6.3	Determinación de la sedimentabilidad .....	94
2.7	Referencias .....	95

### **3 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN TiO<sub>2</sub> POR COMBINACIÓN DE LOS MÉTODOS SOL-GEL E HIDROTHERMAL ..... 97**

3.1	Introducción.....	99
3.2	Método sol-gel.....	99
3.3	Método hidrotermal.....	103
3.4	Síntesis .....	105
3.5	Caracterización .....	108
3.5.1	Difracción de rayos X (DRX).....	108
3.5.2	Superficie BET .....	110
3.5.3	Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS).....	112

3.5.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	113
3.5.5	Estudios FTIR: comparación entre P25, los fotocatalizadores HTE y sus homólogos ECT.....	118
3.6	Estudios de reactividad fotocatalítica de los fotocatalizadores hidrotermales sobre el fenol. ....	122
3.6.1	Degradación y mineralización .....	122
3.6.2	Perfiles de concentración de los principales intermedios de la degradación del fenol con la serie de fotocatalizadores hidrotermales....	124
3.6.3	Comparación de la reactividad de HTE-923, Degussa P25 y ECT-1023	126
3.7	Conclusiones .....	129
3.8	Referencias.....	132
<b>4</b>	<b>DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4-D A ESCALA DE LABORATORIO BAJO RADIACIÓN ARTIFICIAL.....</b>	<b>139</b>
4.1	Introducción .....	141
4.1.1	Utilización y Fuentes de contaminación .....	141
4.1.2	Toxicología .....	142
4.1.3	Antecedentes.....	143
4.2	Fotocatalizador P25.....	145
4.2.1	Efecto del pH del medio.....	145
4.2.2	Efecto de la carga de fotocatalizador en el reactor .....	148
4.2.3	Efecto de la concentración inicial de 2,4-D .....	150
4.2.4	Interacción entre el 2,4-D y el intermedio mayoritario el 2,4-DCF	152
4.2.5	Estudios de adsorción: Aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich .....	154
4.2.6	Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico .....	156
4.2.7	Ensayos de toxicidad aguda .....	162

4.3	Fotocatalizador ECT-1023t.....	167
4.3.1	Efecto del pH del medio .....	167
4.3.2	Efecto de la concentración de catalizador .....	169
4.3.3	Efecto de la concentración inicial de 2,4-D .....	170
4.3.4	Interacción entre el 2,4-D y el intermedio mayoritario el 2,4-DCF 172	
4.3.5	Ensayo de adsorción: Aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich.....	174
4.3.6	Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico .....	176
4.3.7	Ensayos de toxicidad aguda.....	181
4.4	Comparación entre P25 y ECT-1023t.....	184
4.4.1	Comparación en el efecto del pH.....	184
4.4.2	Comparación en adsorción.....	185
4.4.3	Comparación en efecto de la carga de fotocatalizador .....	186
4.4.4	Estimación de parámetros cinéticos aparentes en la Fotodegradación del 2,4-D, bajo el supuesto de la existencia de un mecanismo de reacción con etapas en serie. ....	187
4.4.5	Espectros FTIR: comparación de las interacciones entre el 2,4-D y los dos fotocatalizadores. ....	194
4.4.6	Comparación del efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	196
4.4.7	Efecto de los iones presentes.....	198
4.4.8	Comparación en la evolución de la Toxicidad sobre lentejas agua Lemna minor .....	203
4.4.9	Comparación en la evolución de la Toxicidad sobre bacterias marinas <i>Vibrio fischeri</i> .....	204
4.4.10	Comparación en el consumo del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante la degradación del 2,4-D	205
4.5	Conclusiones.....	206
4.6	Referencias .....	208

---

<b>5</b>	<b>DEGRADACION FOTOCATALÍTICA DE LA BENTAZONA A ESCALA DE LABORATORIO BAJO RADIACIÓN ARTIFICIAL.....</b>	<b>215</b>
5.1	Introducción .....	217
5.1.1	Utilización y Fuentes de contaminación .....	217
5.1.2	Toxicología .....	218
5.1.3	Antecedentes.....	218
5.2	Fotocatalizador P25.....	221
5.2.1	Efecto del pH del medio.....	221
5.2.2	Efecto de la carga de fotocatalizador en el reactor .....	226
5.2.3	Efecto de la concentración inicial de Bentazona: Aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood .....	227
5.2.4	Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico .....	232
5.2.5	Ensayos de toxicidad aguda .....	237
5.3	Fotocatalizador ECT-1023t .....	241
5.3.1	Efecto del pH del medio.....	241
5.3.2	Efecto de la concentración de catalizador.....	244
5.3.3	Efecto de la concentración inicial de Bentazona: Aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood .....	245
5.3.4	Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico .....	249
5.3.5	Ensayos de toxicidad aguda .....	253
5.4	Resumen comparativo de la fotodegradación de la bentazona con ambos fotocatalizadores: P25 y ECT-1023t.....	257
5.4.1	Efecto del pH .....	257
5.4.2	Efecto de la carga de fotocatalizador .....	259
5.4.3	Efecto de la concentración inicial de bentazona.....	261
5.4.4	Evolución de los iones sulfatos y nitratos formados durante la fotodegradación de la bentazona. ....	263

5.4.5	Espectros FTIR: comparación de las interacciones entre la Bentazona y los dos fotocatalizadores.....	266
5.4.6	Identificación y distribución de los intermedios formados durante la degradación de la bentazona con P25 y ECT-1023t.....	267
5.4.7	Efecto de los co-oxidantes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	273
5.4.8	Efecto de la presencia de iones en el medio de reacción. ....	274
5.4.9	Efecto sobre la evolución de la Toxicidad sobre bacterias marinas <i>Vibrio fischeri</i> .....	276
5.5	Conclusiones.....	278
5.6	Referencias .....	280

## **6 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4-D Y DE LA BENTAZONA EN AGUA REAL A ESCALA DE PLANTA PILOTO SOLAR..... 285**

6.1	Introducción.....	287
6.2	Características del agua de la Presa de las Niñas.....	288
6.3	Fotodegradación del 2,4-D .....	289
6.3.1	Efecto de la carga de fotocatalizador.....	289
6.3.2	Fotodegradación, Mineralización y Evolución de los Cloruros formados .....	292
6.3.3	Evolución del 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF) formado y de la Toxicidad aguda durante la fotodegradación del 2,4-D.....	294
6.3.4	Comparación entre pH natural y pH 5 .....	297
6.3.5	Comparación entre los fotocatalizadores empleados: P25, ECT-1023t y el N-TiO <sub>2</sub> .....	299
6.4	Fotodegradación de la Bentazona .....	301
6.4.1	Fotodegradación y Mineralización .....	301
6.4.2	Evolución de los nitratos y sulfatos formados durante la degradación de la bentazona.....	303
6.4.3	Evolución de la toxicidad .....	304
6.5	Comparación de la sedimentación entre P25 y ECT-1023t en agua real a pH natural .....	305

6.6	Conclusiones .....	308
6.7	Referencias.....	309
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>311</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS.....</b>	<b>321</b>



# **1 INTRODUCCIÓN**



## 1 Introducción

### 1.1 Recursos hidráulicos en Senegal

Senegal (Figura 1), situado en el extremo oeste del continente africano, tiene una superficie de 196722 km<sup>2</sup> y una población de 11 millones de habitantes en 2004 con un 25 % de la población total residente en la capital, Dakar. La tasa de crecimiento de la población llegó a ser de un 2.3 % en el año 2003. El clima es característico de la región del Sahel, caracterizado por una corta temporada de lluvia (687 mm·año<sup>-1</sup>) y una larga temporada seca. Dicha corta temporada o estación de lluvia se ha venido modificando dramáticamente en estos últimos años, siendo cada vez menor el índice promedio pluviométrico de la mencionada estación húmeda. El sistema hidrográfico del País se compone esencialmente de ríos y de lagos, entre ellos, los más importantes son el Río Senegal y el Lago de Guiers.

El Río Senegal está localizado en el norte del país y hace frontera con Mauritania, ocupando una cuenca de 337000 km<sup>2</sup> con 60 000 km<sup>2</sup> dentro del territorio nacional senegalés. A partir de la ciudad de Richard Toll, el río entra en una zona que se denomina el delta del río Senegal donde se sitúan muchas instalaciones agrícolas, y en la cabecera de dicho delta, se encuentra el Lago de Guiers.



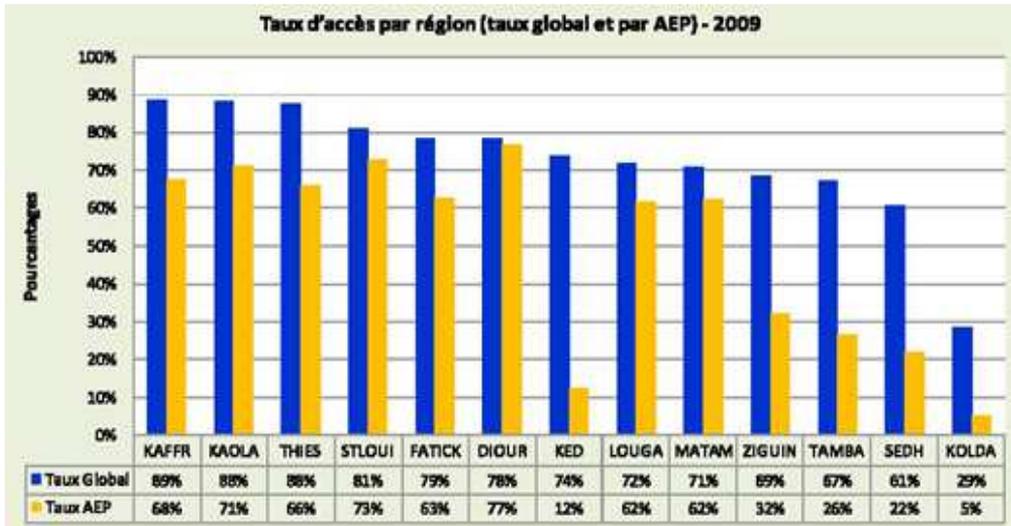
**Figura 1.** Mapa de Senegal con el Lago de Guiers en el Norte (Google mapas 2012)

El Lago de Guiers (Figura 2) es una reserva de agua dulce dentro de la orilla izquierda del Delta, en una zona silvopastoril y alimentado por el río Senegal a través el canal de Taouey. Con una capacidad de  $380 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ , la instalación del embalse de Diama ha permitido llevar su capacidad a  $680 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ . El Lago alimenta la capital senegalesa, Dakar, de agua potable desde 1970 (aproximadamente un 30%) y debido a la rarefacción de las reservas de aguas subterráneas, las poblaciones ribereñas y aquellas que viven al lado de las redes de distribución de agua. Debido al crecimiento de la población de la capital ( $5\% \cdot \text{año}^{-1}$ ), el uso del agua del Lago como agua de consumo ha aumentado desde los años 90.



**Figura 2.** Foto satélite del Lago de Guiers (Google Mapas 2012)

A pesar de estos importantes recursos de agua dulce, algunos estudios realizados en 2005 han demostrado, que un 25% de la población no tenía acceso a un agua potable y en el ámbito rural ese porcentaje superaba el 35% debido fundamentalmente a la creciente sequía. La Figura 3 muestra la distribución del acceso del agua por región geográfica en 2009.



**Figura 3.** Situación del acceso al agua potable en Senegal por región geográfica en 2009 (1)

## 1.2 Agricultura intensiva y utilización de pesticidas en la zona del delta de Río Senegal

La agricultura senegalesa constituye un sector económico importante para el País, dado que contribuye en beneficios con un 20% al PIB (2). Dicho sector está caracterizado por dos tipos de cultivos: El que está basado preferentemente en riego procedente del agua de lluvia y aquellos que usan con frecuencia el riego. La agricultura pluvial produce principalmente cultivos de rente (cacahuete y algodón) y huertas (mijo, sorgo, maíz). Los cultivos irrigados artificialmente se desarrollan con profusión en la zona del Delta del río (donde está el Lago de Guiers) y su producción está dominada principalmente por el cultivo del arroz explotado por la “*Société d’Aménagement et d’Exploitation du Delta*” (SAED), del tomate por la “*Société de Conserves Alimentaires au Sénégal*” (SOCAS), de la caña azúcar por la “*Compagnie Sucrière Sénégalaise*” (CSS). Con la diversificación agrícola iniciada estos últimos años, los cultivos de patatas dulces y yuca se extienden en la zona del Lago de

Guiers. No obstante, todas estas producciones están sometidas a una utilización intensiva de pesticidas y abonos químicos.

La agricultura senegalesa utiliza en promedio anual 598 toneladas de pesticidas sólidos y 1336560 litros de pesticidas líquidos (3). Entre estos, están presentes 300 especialidades comerciales con solamente 189 autorizadas por el comité encargado de luchar contra la sequía en la región del Sahel ("*Comité Inter Etats de Lutte contre la Sécheresse au Sahel*", CILSS) en Junio 2002. Las familias químicas presentes son generalmente organoclorados, carbamatos, organofosforados, triazinas, derivados de urea, benzamidoles, ditiocarbamatos, etc). El sector hortelano usa cantidades importantes debido a la existencia de circuitos paralelos no controlados en el mercado negro. La liberalización del sector de los productos fitosanitarios en la zona del lago ha venido acompañada de una utilización no regulada por parte de los usuarios, dado que la mayoría no aplican las posologías recomendadas para su uso.

La demanda de pesticidas proviene principalmente de la Dirección de Protección de los Vegetales (*Direction de Protection des Végétaux*, DPV), de la industria de fibras textiles (*Société des Fibres Textiles* SODEFITEX), de la industria oleaginosa ("*Société Nationale de Commercialisation des Oléagineux du Sénégal*" SONACOS), de las empresas que explotan la zona del Lago de Guiers que son la CSS, la SAED, la SOCAS y de proyectos de desarrollo agrícola. Uno de los más grandes consumidores de herbicidas en sus campos de caña azúcar es la CSS con 10 litros por hectárea de productos comerciales a base de triazina. Esta empresa utiliza más o menos 70000 litros de herbicidas por año sin contar los fungicidas e insecticidas. Algunos estudios han demostrado que se recurre a los pesticidas más baratos en los cultivos de arroz en el Delta del río, entre los que podemos destacar al 2,4-D, la Bentazona (BASAGRAN) y el Propanil, siendo los herbicidas más usados por sus costes de tratamiento por hectárea y siendo además muy accesibles en el mercado (4). Por otro lado, los pesticidas caros pueden financiarse mediante créditos al Banco de Crédito Agrícola.

Se debe destacar que en Senegal, se ha detectado también la presencia de determinados contaminantes orgánicos persistentes (COPs, o Persistent Organic Pollutants en inglés, POPs), en algunas zonas del país, aunque la entrada de estos tipos de productos químicos, en la actualidad, está prohibida en el País. Un estudio reciente de 2011 ha demostrado la presencia de este tipo de compuestos muy tóxicos en una zona que se extiende en una longitud de unos 400 km de la costa de África occidental, concretamente se han detectado Bifenilos Policlorados (PCBs), cuyo uso está prohibido por la legislación de Senegal y de Europa (5). Las concentraciones de PCBs encontradas a lo largo del litoral occidental de la costa africana variaba de 10 a 360  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Así, por ejemplo, de 6 a 99  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  en Cabo Verde; más de 300  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  en Costa de Marfil y Gambia (que es un territorio dentro de Senegal) y la concentración más baja se detectó en Ghana (9  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

### **1.3 Impacto de la utilización de los pesticidas sobre el medioambiente**

La expansión de la agricultura irrigada en la zona del Delta del río Senegal ha afectado particularmente el nivel del lago de Guiers y ha venido acompañada también de una degradación de los suelos, de un consumo elevado de los recursos hidráulicos, así como de una contaminación importante de las aguas residuales provenientes del riego. La primera alternativa elegida para mejorar el rendimiento fue el drenaje mediante bombeo de los excedentes de aguas en el suelo agrícola irrigado (6). Sin embargo, las aguas de drenaje rechazadas por las instalaciones agrícolas están en general muy concentradas de residuos de pesticidas y abonos químicos utilizados en las actividades agrícolas. En un informe común del Programa de las Naciones Unidas para el Medioambiente (PNUE/UCC-Water/SGPRE) (7), se destaca que la contaminación de las aguas por los pesticidas y los abonos químicos relacionados a las actividades humanas está mal conocida. Las aguas de drenaje agrícolas constituyen la principal aportación de pesticidas y de

fertilizantes para las aguas; las grandes productoras agro-industriales instaladas en la zona (CSS, SAED, SOCAS) son las principales generadoras de residuos de pesticidas que contaminan las aguas superficiales.

Muchos estudios realizados en el Delta del río Senegal destacan la toxicidad y el poder de polución de las aguas de vertido procedentes de los perímetros cultivados e irrigados, aunque no existe un seguimiento regular de la calidad de las aguas vertidas.

Hay que destacar también otras fuentes de poluciones de las aguas que proceden de la reutilización de los envases vacíos de pesticidas, y de sus lavados directos en las aguas del Lago de Guiers.

Numerosos son los pueblos cerca del Lago que no tienen agua potable, y que usan directamente el agua del Lago. Además, el ganado bebe directamente del lago, de forma que la calidad de la carne, junto con la de los peces del Lago está amenazada por los vertidos de las aguas residuales agrícolas. Por ejemplo, se ha destacado en abril de 1993, un caso de intoxicación del ganado en la zona (320 bovinos). Según la base de datos *Pesticide Action Network (PAN)* cada año se cuentan más de 20000 muertos accidentales y 3 millones de envenenamientos relacionados con los pesticidas (8). En Senegal, en estos últimos años, se han publicado 500 casos de intoxicación relacionados con el consumo de agua contaminada por pesticidas en la zona del Delta del Río. Los peces capturados en la zona del Delta del Río, a veces, pueden tener mal gusto, e incluso en algunas ocasiones aparecen muertos debido a la utilización de pesticidas tal como el endosulfan que ya está prohibido por el CILSS (9).

Según un documento del Ministerio del Medioambiente de Senegal de 2005 (10), algunos análisis han revelado la presencia posible de compuestos tóxicos tales como el DDT desde 1990 en las aguas de Taouey (afluente del Río Senegal que alimenta al Lago de Guiers), aunque estos tipos de productos no siendo usados en el país conformemente al convenio de Estocolmo. Además, hay que destacar los riesgos medioambientales relacionados al almacenamiento de los pesticidas y otros productos fitosanitarios obsoletos,

cuyo uso o bien no está recomendado, o bien está terminante prohibido en determinadas Legislaciones Nacionales e Internacionales.

### **1.4 Técnicas convencionales de tratamiento del agua**

Frecuentemente, se usan las técnicas físicas, químicas y biológicas de tratamiento para el agua. Los diferentes tratamientos existentes pueden dividirse generalmente en tratamientos naturales, primarios, secundarios y terciarios.

Los sistemas de tratamiento naturales no suelen ser muy utilizados en el caso de aguas residuales con contaminantes difícilmente biodegradables, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Sin embargo, son muy utilizados debido a su bajo coste y su naturaleza ecológica. Entre ellos están el Filtro Verde y los sistemas de Lagunaje.

Los Tratamientos primarios incluyen los procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de los sólidos en suspensión en el agua a tratar. Dentro de los cuales, tenemos la Decantación, la Homogeneización, el Cribado o filtrado, la Coagulación-Floculación, la Precipitación y la Neutralización. Con el tratamiento primario se elimina aproximadamente un 65% del total de los sólidos en suspensión. Con este tratamiento se suele conseguir una disminución de la DBO<sub>5</sub> próxima al 35% de su valor a la entrada de la Estación Depuradora.

Los Tratamientos secundarios, que se pueden agrupar en procesos Aerobios y Anaerobios, consisten fundamentalmente en procesos biológicos empleados para la eliminación de la materia orgánica biodegradable. Algunos microorganismos se capaces de crecer utilizando la materia orgánica contenida en el agua, dando lugar a una serie de subproductos inorgánicos, fundamentalmente CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub>, y H<sub>2</sub>O si los microorganismos son de

respiración aeróbica. En el caso de medios anaerobios, los microorganismos realizan procesos de fermentación, generando malos olores, generalmente provocados por la presencia de moléculas que contienen azufre ( $H_2S$ ).

En cuanto a los tratamientos terciarios, se consideran tradicionalmente como procesos de afino que intentan degradar aquellos contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Además, la amplia variabilidad de tratamientos terciarios a utilizar va a depender del uso posterior que quiera dársele al agua depurada. Sin embargo, en la actualidad esto ya no es así, y los tratamientos terciarios se han generalizado y, en el caso de las aguas con contaminantes persistentes y no biodegradables, muchas veces es el único que se realiza ya que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos. Se suelen incluir procesos como: adsorción (con carbón activo por ejemplo), intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis, desinfección, procesos de oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada.

En Senegal, la principal empresa que alimenta al país en agua potable (SDE) dispone de instalaciones de tratamientos físico-químicos de aguas en la zona de Lago de Guiers desde 1970. Esta empresa utiliza los siguientes procesos: desbaste, pre-oxidación, coagulación-floculación, neutralización con hidróxido de calcio (lechada de cal apagada), filtración y una desinfección con cloro activo (hipocloritos). El agua se toma del Lago (mediante bombas), se trata en la misma zona y luego es enviada a la red de distribución mediante una tubería de 300 km hasta la capital Dakar.

Destacar que para la depuración de las ARUs (Aguas Residuales Urbanas), los tratamientos primarios y secundarios, pueden lograr reducir en gran medida la contaminación de dichas aguas residuales, ahora bien, en la actualidad y debido a que la normativa cada vez es más restrictiva, ya no bastan estos dos únicos tratamientos para cumplir con los límites de vertido de las aguas residuales tratadas. La tendencia es hacia la utilización cada vez mayor de

tratamientos terciarios, tanto para cumplir la normativa, como para lograr una posible opción de reciclado cada vez mayor del agua depurada, que es el gran objetivo del futuro.

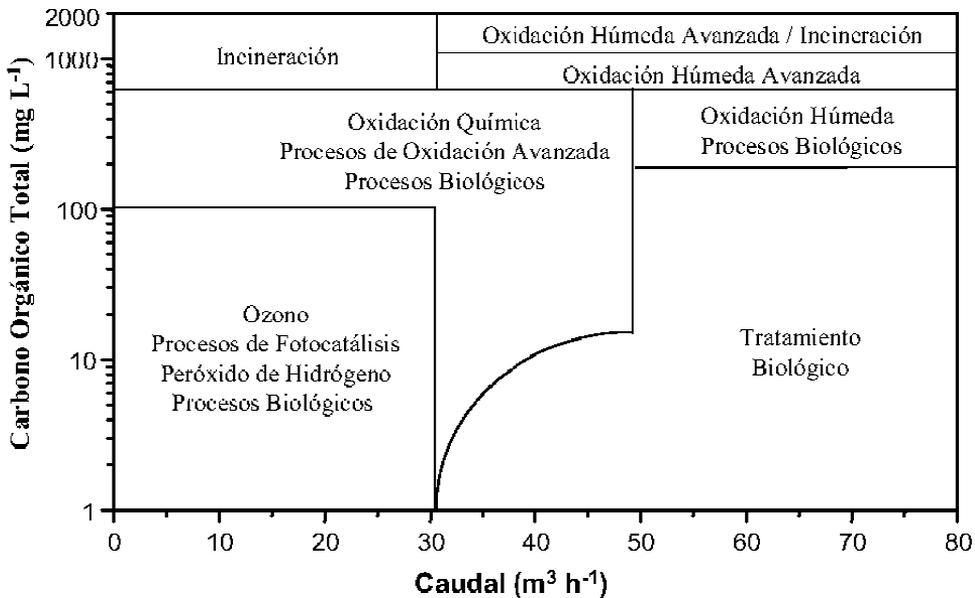
Por otro lado, Senegal dispone de 9 estaciones Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Domésticas (EDARs), estando 4 de ellas ubicadas en la capital del País y la más importante es la de Camberene con una capacidad de 200000 habitantes-equivalentes con un caudal anual a tratar de 7 millones de  $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$  y una carga de entrada de efluente de  $21696 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$  en  $\text{DBO}_5$ . La capital senegalesa produce más o menos 67 millones  $\text{m}^3$  de aguas residuales por año y sólo se trata una cantidad de un 10% en la EDAR más importante de la capital, por lo que esto contribuye a una contaminación importante del agua de la capital del País. En la mayoría de las EDARs, la empresa encargada (*Office Nationale de l'Assainissement du Sénégal*), usa tecnologías de fangos activados, de lagunaje o de una combinación de ambas tecnologías. Las aguas tratadas a través de las EDARs se usan generalmente para agricultura y riego de jardines.

## **1.5 Procesos de oxidación avanzadas, AOPs**

### **1.5.1 Aspectos generales**

El consumo de productos fitosanitarios, cada vez más numeroso en los países de economías emergentes como Senegal, han derivado en la diversificación de los contaminantes generados tanto en los procesos de fabricación como por el consumo de tales productos. La aplicación de un tratamiento es específica de la naturaleza y del tipo de contaminante contenido en la corriente a tratar (11-13). En general, los métodos convencionales de tratamiento de aguas, pueden ser suficientes para procesar efluentes contaminados por la actividad humana, sin embargo estos procedimientos pueden ser, en algunos casos, inadecuados para alcanzar las especificaciones

requeridas por la ley o para la reutilización ulterior de los efluentes tratados. En estos casos los procesos de oxidación avanzadas (AOPs) pueden ser una buena alternativa, en países emergentes muy bien soleados como Senegal. En la Figura 4, se muestra una clasificación, según la carga orgánica y el volumen a tratar, de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua (14), y entre ellas la fotocatalisis heterogénea.



**Figura 4.** Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y el caudal de la muestra a tratar (14)

Los procesos de oxidación avanzada, como se ve a través de las publicaciones en el campo cada vez más numerosas, constituyen tecnologías alternativas o complementos a los tratamientos convencionales en un futuro próximo. Estas tecnologías se basan en la generación de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ), especies oxidantes altamente reactivos ( $E^0=2.80\text{ V vs NHE a }25^\circ\text{C}$ ) capaces de destruir indiscriminadamente todo tipo de contaminantes, incluso

aquellos refractarios a los procesos convencionales, mediante reacciones de oxidación (12). Otra ventaja es que la producción de  $\bullet\text{OH}$  por medio de AOPs puede ser muy diversa, adaptándose con cierta sencillez a los requerimientos de un tratamiento específico (15). A continuación, como ventajas de los AOPs se puede citar entre otros:

- En lugar de cambiar de fase al contaminante como en los casos de arrastre con aire y de adsorción por carbón activo, los AOPs lo transforman químicamente.
- Debido al alto poder oxidante del radical  $\bullet\text{OH}$ , permiten la mineralización completa o casi completa de la mayoría de sustancias orgánicas, con lo que son técnicas muy importantes en caso de legislaciones específicas y restrictivas.
- Pueden aplicarse inespecíficamente a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, etc.
- No generan residuos ni subproductos que necesiten a su vez nuevos tratamientos
- El proceso puede, en caso de ser necesario, combinarse con otros, como puede ser un tratamiento biológico.
- Funcionan en el tratamiento de contaminantes hasta muy bajas concentraciones ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- En muchos casos necesitan menos energía que otros métodos y eliminan los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Existe una gran cantidad de AOPs que se muestran en la Tabla 1 y según el mecanismo de generación de los radicales hidroxilos, se pueden clasificarse en dos grandes grupos (14):

- Los procesos no fotoquímicos en que las especies oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ ) son generadas por cualquier vía que implique uso de productos químicos o energía que no sea radiación luminosa.
- Los procesos fotoquímicos en que la luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa del contaminante mediante fotólisis o generando radicales hidroxilos y otras especies reactivas.

**Tabla 1.** Algunos de los AOPs más conocidos.

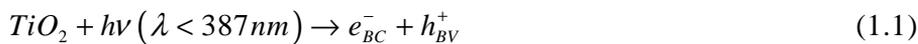
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización</li> <li>• Ozonización con <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3</math></li> <li>• Procesos Fenton (<math>\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica y ultrasonidos</li> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ultravioleta de vacío</li> <li>• UV/ <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></li> <li>• UV/ <math>\text{O}_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea con semiconductores</li> <li>• Empleo de sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición</li> </ul>

Hoy en día, la investigación, cada vez más, se enfoca en los tratamientos que se pueden llevar a cabo por medio de la radiación solar, entre ellos la fotocatalisis heterogenea ( $\text{TiO}_2$ -UV).

## 1.5.2 La fotocatalisis heterogénea mediante $\text{TiO}_2$

### 1.5.2.1 Fundamentos

La fotocatalisis heterogenea, de manera general, puede definirse como la aceleración de una transformación química por la acción de un catalizador sensible a la luz, realmente a ese catalizador es mejor denominarlo fotocatalizador. La mayoría de los fotocatalizadores utilizados hasta ahora suelen ser óxidos de metales semiconductores. Cuando el fotocatalizador recibe la energía de un fotón ( $h\nu$ ) que iguala o supera la energía de la banda prohibida del semiconductor,  $E_g$ , se promueve un electrón  $e^-$  desde la banda de valencia del catalizador (BV) a la banda de conducción (BC). Al mismo tiempo se genera una vacante, un hueco  $h^+$ , en la banda de valencia (16). En el caso del  $\text{TiO}_2$ , la longitud de onda de la radiación tiene que ser menor de 387 nm (ecuación 1.1):

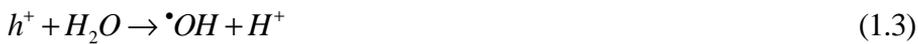


Estas dos especies que forman un par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), con vida media del orden de los nanosegundos, pueden viajar a la superficie del semiconductor (17), donde se pueden recombinar o participar en reacciones redox con los adsorbatos (15,18-21). El proceso de recombinación, que se acompaña de la liberación de calor y es un proceso que resta efectividad al proceso fotocatalítico, puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula del semiconductor.

Si la interacción entre la superficie del fotocatalizador y la substancia adsorbida se realiza en un ambiente acuoso, los huecos pueden oxidar

directamente el contaminante (ecuación 1.2) o al agua (ecuación 1.3) o a los aniones hidroxilos del agua produciendo radicales  $\bullet\text{OH}$  (ecuación 1.4) que pueden reaccionar con el contaminante produciéndose la oxidación de  $R$ , hasta su mineralización, también por esta vía (ecuación 1.5).

Oxidación vía huecos o directa:



Oxidación vía radicales libres o indirecta:



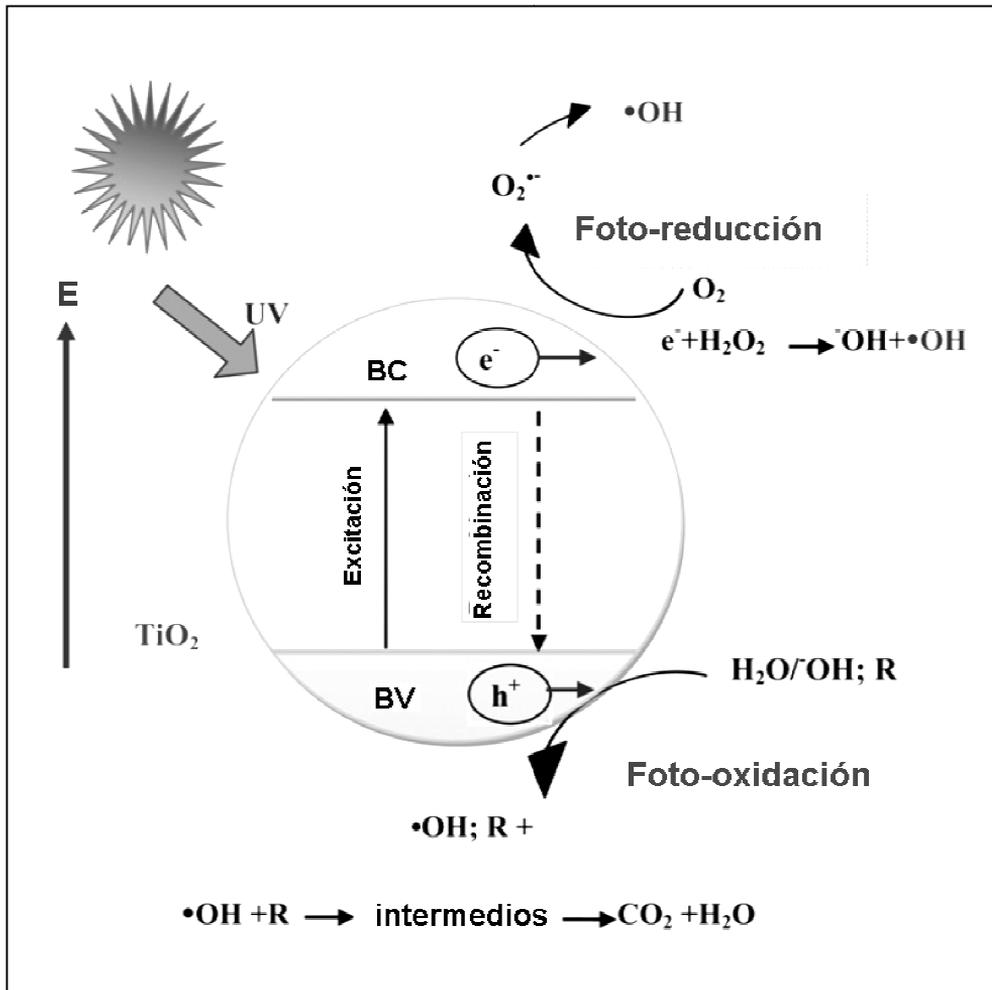
En general, como los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en medio aeróbico, en aplicaciones ambientales, los electrones de la banda de conducción pueden reducir el oxígeno adsorbido en la superficie del semiconductor para formar radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (ecuación 1.6), que es una especie muy reactiva, y así reducir la probabilidad de que se produzca el fenómeno de recombinación del par  $e^- / h^+$ .



Cuando el proceso de reducción del oxígeno y de oxidación de la sustancia orgánica no se compensan adecuadamente debido a limitaciones cinéticas, ocurre una acumulación de una de las especies fotogeneradas, causando así un incremento de la probabilidad de recombinación de los pares  $e^- / h^+$  (ecuación 1.7) (19, 22, 23).

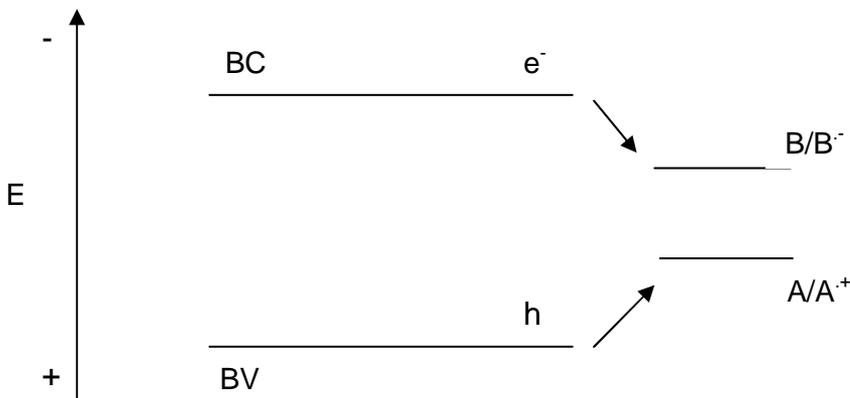


Los procesos de oxidación y de reducción de las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador iluminado por radiación ultravioleta se pueden resumir en las diferentes etapas de la Figura 5.



**Figura 5.** Representación de proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de fotocatalizador  $TiO_2$ .

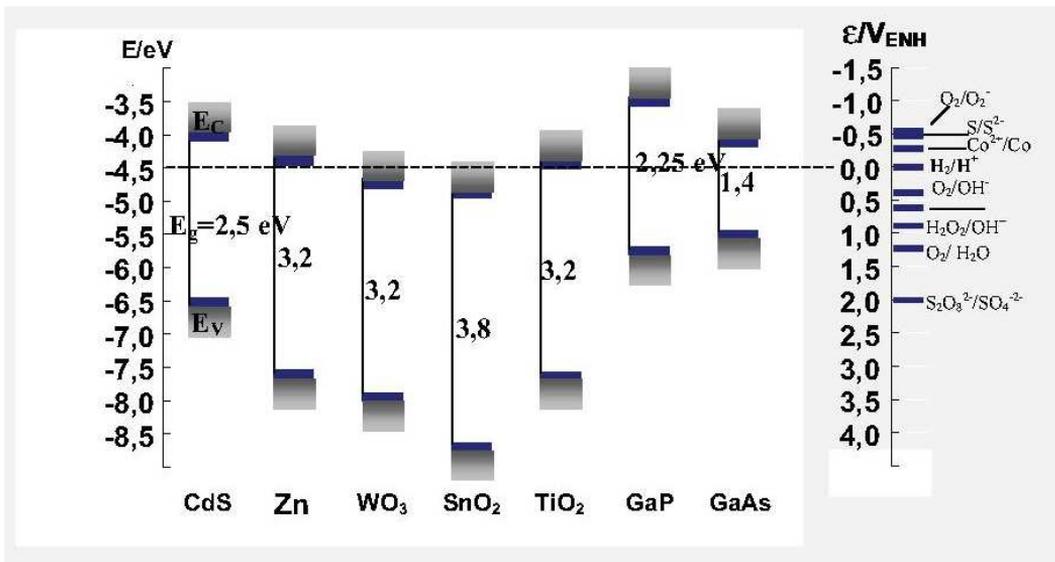
El proceso de transferencia electrónica en la interfase (Figura 6) necesita algunos cumplir una serie de requisitos termodinámicos tanto por parte del semiconductor como por parte de la sustancia adsorbida. En efecto, los semiconductores que se usan deben tener bandas de valencia con un elevado potencial oxidante, y bandas de conducción moderadamente reductoras (24). Así pues, bajo iluminación, están permitidas termodinámicamente la reducción de las especies adsorbidas que tienen potencial de reducción menos negativo que los electrones en la banda de conducción del semiconductor (25) y la oxidación de aquellas que posean un potencial de reducción menos positivo que los huecos de la banda de valencia. Uno de los factores que limitan más la eficiencia de la reacción fotocatalítica es la posible competición entre la separación interfacial de las cargas fotogeneradas y la recombinación electrón-hueco.



**Figura 6.** Requisitos termodinámicos para la transferencia interfacial en la superficie del  $\text{TiO}_2$  iluminado ( $E$  es la energía por unidad de carga, potencial referido al Electrodo Normal de Hidrogeno).

### 1.5.2.2 Semiconductores con actividad fotocatalítica

En la aplicación práctica medioambiental, existen muchos materiales con propiedades adecuadas que pueden actuar como fotocatalizadores. La mayoría de ellos son semiconductores de óxidos o sulfuros metálicos como el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{ZnO}$ , el  $\text{CdS}$ , etc. (Figura 7). Hoy en día, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido utilizado mucho en la investigación en fotocatálisis heterogénea debido a su alta fotoactividad, su estabilidad química, su disponibilidad en el mercado, su baja toxicidad y su bajo coste. El  $\text{TiO}_2$  es capaz de producir transiciones electrónicas en el ultravioleta cercano (UV-A) por absorción de luz.

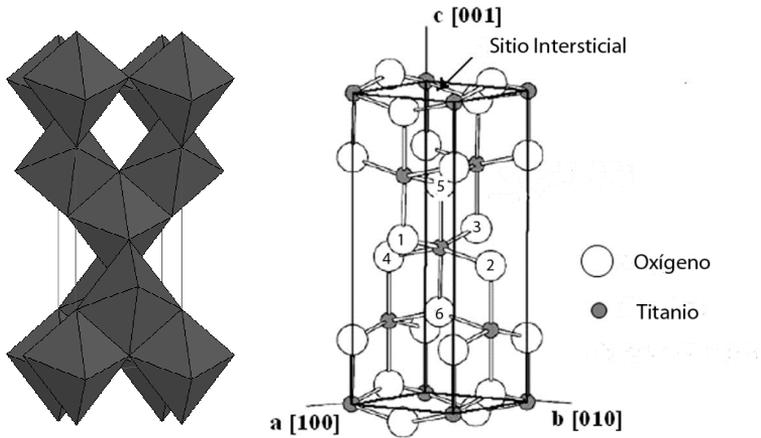


**Figura 7.** Posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores comparada con algunos potenciales REDOX.

### 1.5.2.3 Propiedades fisicoquímicas del $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor de la familia de los óxidos de metales de transición (26). El  $\text{TiO}_2$  existe en diferentes formas cristalinas: anatasa (tetragonal), brokita (ortorrómbica), rutilo (tetragonal), y

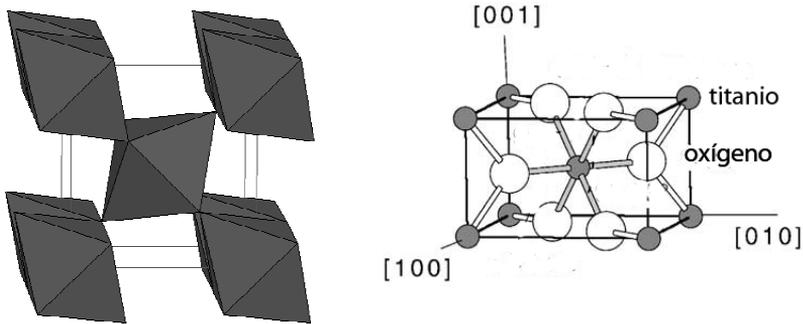
muchas otras formas cristalinas que se obtienen de la síntesis de este óxido a alta presión (27, 28). Las 3 formas cristalinas: rutilo, anatasa y brokita se diferencian por la distorsión del octaedro  $\text{TiO}_6$  y por los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas. En la forma anatasa cada octaedro  $\text{TiO}_6$  está en contacto con otros 8 octaedros vecinos (4 compartiendo aristas y 4 compartiendo vértices), mientras que en la forma rutilo, cada octaedro está en contacto con otros 10 vecinos (2 compartiendo pares de oxígenos en las aristas y 8 compartiendo átomos de oxígeno en los vértices). Las distancias interiónicas medias (Ti-Ti) son más grandes en la forma anatasa que en la forma rutilo mientras que pasa lo contrario con las distancias (Ti-O) (29). Cada catión  $\text{Ti}^{4+}$  de la forma anatasa está coordinado octaédricamente a 6 átomos de  $\text{O}^{2-}$  (Figura 8). Tanto los sitios  $\text{Ti}^{4+}$  y los sitios intersticiales exhiben la simetría tetragonal  $D_{2d}$ , mientras que los ejes de simetría y planos para los dos tipos de sitios son paralelos entre ellos (30). Las longitudes de enlace Ti-O en el plano ecuatorial del octaedro son ligeramente más cortas que las distancias correspondientes que apuntan hacia los vértices, esto indica que son enlaces energéticamente diferentes. Los sitios intersticiales difieren de los sitios de sustitución sólo en las longitudes de enlace (31), son más largos (0.2792 nm) en los vértices a lo largo de los ejes 001 (Figura 8) que los de los sitios de sustitución (0.1966 nm). Los parámetros de celda unidad medidos a temperatura ambiente (32, 33) se dan en la Tabla 2. La Energía de band gap de la fase anatasa es de 3.2 eV mientras que de la fase rutilo es de 3.0 eV (34).



**Figura 8.** Estructura cristalina de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Los Números representan los iones de oxígeno en posiciones indicadas en las coordenadas cartesianas.

**Tabla 2.** Parámetros de una unidad de celda de una fase anatasa de  $\text{TiO}_2$

<i>Constantes de red</i>		
<i>a=b (nm)</i>	<i>c(nm)</i>	<i>Referencias</i>
0.3785	0.9514	(32,35)
0.3733	0.937	(36,37)
0.3782	0.9502	(38)
0.37942	0.94987	(33)
0.37783	0.94987	(33)



**Figura 9.** Configuración de la estructura cristalina del rutilo en el  $\text{TiO}_2$

Algunos estudios termodinámicos basados en cálculos calorimétricos han predicho que la fase rutilo (Figura 9) es la más estable a todas las temperaturas y presiones hasta 60 kbar donde la forma del  $\text{TiO}_2$  (II), sintetizado a partir de la forma rutilo a alta presión y con estructura del  $\text{PbO}_2$ , vuelve a ser la fase más estable (39,40). Sin embargo, experimentos sobre el tamaño de partículas muestran que la fase anatasa puede ser la más estable cuando el tamaño de partícula disminuye a un valor suficientemente bajo debido a efectos de superficie-energía (41). Cuando el tamaño de partícula de las 3 fases, anatasa, rutilo y brokita es igual, la fase anatasa es la más estable termodinámica a los tamaños inferiores a 11 nm. La fase brokita es más estable cuando el tamaño de partícula está comprendido entre 11 y 35 nm y la fase rutilo para tamaños de partículas superiores a 35 nm (42).

La entalpía del cambio de fase anatasa a rutilo es baja, sin embargo se nota una disparidad en la literatura con los mencionados valores que oscilan entre  $-1.3$  y  $-6 \pm 0.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (43,44). Cinéticamente, la fase anatasa es estable y su transformación a temperatura ambiente hacia la fase rutilo es tan lenta que la transformación prácticamente no ocurre. A escala macroscópica, la transformación alcanza una velocidad importante a temperaturas superiores a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (45-47).

Esta transformación de fase anatasa a rutilo, que se puede alcanzar tanto por elevación de temperatura como por aumento de la presión, depende de muchos factores tales como:

(a) La concentración de los defectos en la superficie que depende mucho del método de síntesis (48) y de la presencia de dopantes (49,50). Un aumento de los defectos conduce a un aumento la velocidad de transformación hacia la fase rutilo.

(b) El tamaño de partícula. En efecto, la velocidad de transformación hacia la fase rutilo va a depender de cuán rápido las partículas primarias formen agregados de fase anatasa para alcanzar juntos el tamaño crítico (51-53) de transformación de fase.

(c) Incremento de la presión. Un aumento de la presión de 1 a 23kbar, tiene como efecto de disminuir la temperatura de transformación de fase, con 500 °C, abriendo la ruta a la síntesis a baja temperatura asistida por presión (54).

#### **1.5.2.4 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico**

Muchos factores tales como la concentración inicial de contaminante, la concentración de fotocatalizador, el pH, la adición de oxidante entre otros, influyen en el mecanismo y la eficiencia cinética de una reacción fotocatalítica. A continuación, se describen algunos de los más importantes.

##### **1.5.2.4.1 Efecto de la concentración y de la naturaleza del contaminante**

El tipo y la concentración inicial del contaminante es uno de los factores que afecta más al proceso fotocatalítico. Muchas investigaciones han demostrado que el número de moléculas de sustrato adsorbido sobre los centros activos de la superficie del semiconductor aumenta a medida que va

aumentando la concentración del sustrato en el medio, por tanto las especies de oxígeno reactivas, ROS,  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , necesarias para la oxidación del contaminante tienen que aumentar. Es decir, a concentraciones bajas, la velocidad inicial de fotodegradación es proporcional a la concentración inicial del contaminante. Sin embargo, a altas concentraciones de sustrato, se observa el fenómeno de saturación de los centros activos que hace que el número de radicales hidroxilos disponibles (el cual alcanza un valor constante en condiciones de saturación) sea inadecuado para la fotodegradación de altas concentraciones del contaminante por tanto la velocidad de fotodegradación disminuye (55, 56). Por otro lado, la aparición de intermedios con el aumento de la concentración inicial de sustrato, hace que estos últimos puedan adsorberse sobre la superficie del fotocatalizador y de esta forma, compiten con el contaminante parental por los centros activos de adsorción.

De manera general, las reacciones fotocatalíticas podrían explicarse de acuerdo con un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood (ecuación 1.8 y 1.9). El modelo de Langmuir-Hinshelwood ha sido desarrollado para describir cuantitativamente las reacciones gas-sólido, sin embargo se emplea con frecuencia para describir reacciones heterogéneas con interfase líquido-sólido (57,58), siendo la partícula sólida un fotocatalizador o catalizador en general

### Caso 1

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + KC} \quad (1.8)$$

donde  $C$  es la concentración del sustrato a un tiempo  $t$

$r$  es la velocidad de reacción

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

$k$  es la constante de velocidad de la reacción superficial

## Caso 2

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (1.9)$$

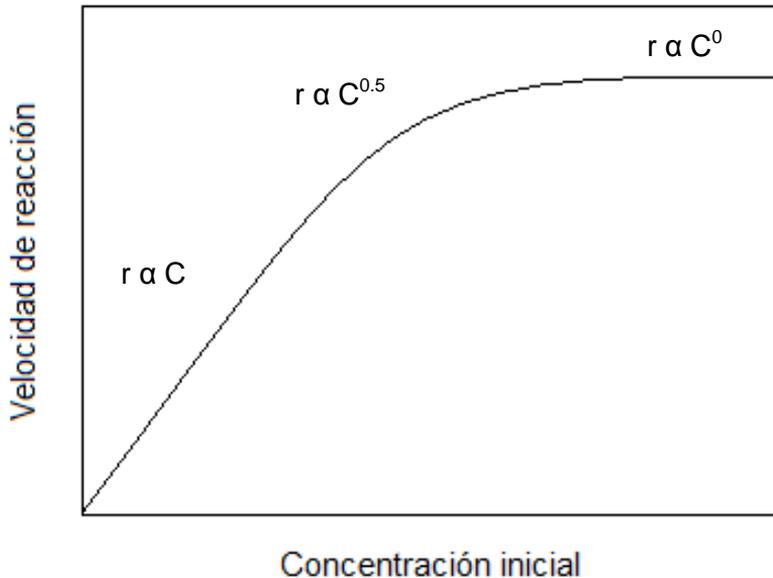
donde  $K_i$  y  $C_i$  son las constantes de adsorción y concentraciones de de los intermedios fotogenerados durante el transcurso de la fotodegradación del sustrato.

Los valores de las constantes  $k$  y  $K$  están determinados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química).

El caso 1, o modelo 1 (ecuación 1.8), supone que la reacción tiene lugar entre el sustrato adsorbido y, o bien el radical hidroxilo, o bien los huecos de la superficie del fotocatalizador haciendo caso omiso de la posible competencia, por los centros activos del fotocatalizador, entre el disolvente, los intermedios y el contaminante.

El caso 2, modelo 2 (ecuación 1.9), tiene en cuenta las mismas consideraciones que el modelo 1, pero considera la posible interferencia del disolvente y de la aparición de los intermedios. Estos se hacen cinéticamente importantes, a medida que aumenta la concentración del contaminante. Todas estas moléculas que aparecen en el medio de reacción compiten por los centros activos, como se ha mencionado anteriormente.

De acuerdo a la ecuación del caso 1, según se aumenta la concentración del contaminante, se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero, esto es, se alcanza una velocidad máxima, o velocidad de saturación (Figura 10).



**Figura 10.** Influencia de la concentración inicial de contaminante sobre la velocidad de una reacción fotocatalítica.

En la práctica, las constantes de velocidad obtenidas de la aplicación del modelo de L-H pueden servir para optimizar sistemas de tratamiento de agua a escala industrial.

#### 1.5.2.4.2 Efecto del pH

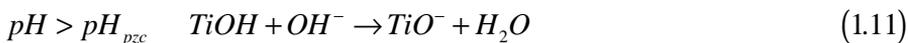
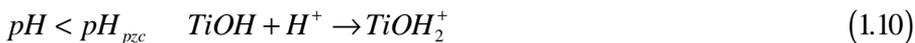
El efecto del pH del medio de reacción puede afectar mucho a la superficie del fotocatalizador y, en consecuencia, a la eficiencia del tratamiento fotocatalítico de efluentes líquidos. En efecto, en el caso de semiconductores de naturaleza anfótera como es el  $\text{TiO}_2$ , con potencial de carga cero directamente relacionado con su tendencia a la floculación-coagulación, una modificación en el valor del pH del medio condicionará el estado de la densidad

de carga neta superficial del semiconductor y por tanto, también, el tamaño de los agregados (55,59-62).

Asimismo, en disolución acuosa, el contaminante a degradar puede presentarse en distintas formas química (positiva, negativa, neutra), según el valor de su  $pK_a$  o de su  $pK_b$  (dependiendo de si el sustrato tiene características ácidas o básicas, respectivamente), y por tanto las interacciones electrostáticas pueden hacer que la accesibilidad a la superficie de estas especies sea mayor o menor, según el caso.

Si la fotodegradación depende de etapas donde la adsorción de especies juega un papel decisivo, la velocidad de este proceso se verá muy afectada por el valor del pH, que hará que las moléculas se acerquen hasta adsorberse, o no. Si por ejemplo, el sustrato orgánico es ácido a valores de pH por debajo del valor del  $pK_a$ , el sustrato está mayoritariamente en su forma molecular neutra, y a valores de pH por encima del  $pK_a$ , está preferentemente en su forma aniónica. Hay en la literatura, numerosos trabajos que se han dedicado a estudiar el efecto del pH sobre la adsorción y la fotodegradación de los compuestos orgánicos (61,63-68).

En el caso del  $TiO_2$ , según que el valor del pH esté por debajo o por encima del valor del pH que corresponde con el potencial de carga cero, la superficie del fotocatalizador exhibiría una densidad superficial neta de carga positiva (ecuación 1.10) o negativa (ecuación 1.11):



En el caso del fotocatalizador comercial P25, el pH del potencial de cero de carga es 6.25 (69). Por otro lado, la predominancia de las especies reactivas de oxígeno, ROS, está también fuertemente relacionada con el valor del pH. Así mismo la formación de radicales hidroxilos por la reacción entre los

iones hidroxilos y los huecos fotogenerados en la superficie del catalizador dependerá fuertemente del pH. En efecto, a valores de pH ácido, los huecos son mayoritarios mientras que a pH neutro y básico, la superficie del semiconductor está más hidroxilada, por tanto son mayoritarios los radicales hidroxilos (70, 71). En estas condiciones, la fotodegradación puede mejorarse en eficiencia a pH básico, tal como está descrito (72) para el caso de la fotodegradación de turbufos. Sin embargo, se ha visto en muchos casos también que a valores de pH básicos se favorecen las repulsiones electrostáticas entre la superficie del fotocatalizador cargada negativamente y los iones hidroxilos por un lado (60), y por otro lado las repulsiones entre la superficie y el contaminante, (si éste fuera un ácido), y sus intermedios aromáticos hidroxilados, que están, en general, en forma aniónica a estos valores de pH, lo que dificulta la adsorción y por tanto la fotodegradación y la mineralización (73-75). Este hecho ha sido observado en este trabajo de Tesis Doctoral en el caso de la fotodegradación del contaminante Ácido fenoxiacético en el rango de pH comprendido entre 3 y 9 (61).

El tamaño de los agregados puede variar también según el pH del medio de reacción. Debido a que a valores de pH lejanos del que le corresponde a su potencial de carga cero, las partículas de fotocatalizador exhibirían un estado de carga que favorecería la aparición de repulsiones electrostáticas entre ellas, predominando tamaños promedio de agregados más pequeños (2 a 4  $\mu\text{m}$  para el caso del P25). Mientras que a valores de pH más cercanos a su  $pH_{pzc}$ , las partículas no exhibirían en promedio estados de carga electrostática superficial, y podrían coagular-flocular adecuadamente a tamaños promedio de agregados superiores (0.3  $\mu\text{m}$  para el mismo caso de fotocatalizador).

Una ventaja en el proceso de tratamiento fotocatalítico es que los agregados con mayor tamaño se van a separar más fácilmente en operaciones post-tratamiento, sin embargo puede ser un inconveniente en cuanto a la transmisión de la luz durante la reacción fotocatalítica.

#### **1.5.2.4.3 Efecto de la concentración de fotocatalizador**

La cantidad de catalizador utilizado es uno de los primeros aspectos a considerar en fotocátalisis heterogénea, ya que constituye la fuente de generación de los pares fotoinducidos. Muchos estudios han indicado que la velocidad de degradación fotocatalítica aumenta con la carga de fotocatalizador, sin embargo a altas concentraciones empieza a disminuir la velocidad, lo que se asocia con la aparición de un fenómeno de dispersión y apantallamiento de la luz (76-80).

En efecto, altas concentraciones de catalizador, aunque conduce a un aumento de los centros activos de adsorción, favorece la agregación de las partículas y la opacidad de la disolución (56,81) provocando la reducción de la superficie disponible para la adsorción de la luz en la superficie del fotocatalizador. Por tanto, para asegurar al mismo tiempo, una mayor penetración del flujo de fotones en el reactor fotocatalítico, y una eficiente adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador, se debe trabajar con la carga óptima (82). En efecto, la carga óptima de fotocatalizador es un parámetro muy importante para el diseño de un reactor fotocatalítico.

#### **1.5.2.4.4 Características del fotocatalizador**

Las características intrínsecas del fotocatalizador (composición cristalina, área específica, distribución de los agregados, porosidad, band gap, densidad de los grupos hidroxilos) desempeñan un papel importante sobre la eficacia del proceso fotocatalítico. El tamaño de las partículas es primordial en el proceso fotocatalítico, porque está directamente relacionado con el área específica del fotocatalizador. Las propiedades texturales del semiconductor afectan especialmente a la eficiencia del contacto entre el fotocatalizador y las especies reaccionantes.

Por otro lado, las propiedades cristalinas, tal como las fases cristalinas presentes y proporción de cada una de ellas influyen principalmente sobre la producción de los pares  $e^-/h^+$  y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. De las dos fases cristalinas del  $TiO_2$  más frecuentes, anatasa y rutilo, la primera ofrece los mejores resultados de transformación de contaminantes. En la Tabla 3, se recogen las características de los diferentes fotocatalizadores comerciales usados en la fotodegradación de contaminantes orgánicos.

**Tabla 3.** Características y especificación de diferentes tipos de  $TiO_2$

Catalizador	Area superficial BET ( $m^2/g$ )	Tamaño de cristal (nm)	Composición de fase	Referencia
P25	50	21	75% Anatasa / 25% Rutilo	(63)
PC500	287	5-10	100% Anatasa	(63)
UV100	250	5	100% Anatasa	(63)
TTP	9.82	N/A	N/A	(63)
PC 10	10	65-75	100% Anatasa	(83)
PC 50	54	20-30	100% Anatasa	(83)
Rhodia	150	N/A	100% Anatasa	(83)

Otros factores tales como los defectos en la estructura del cristal, pueden favorecer los procesos de recombinación.

El fotocatalizador P25, ha sido el fotocatalizador más usado en la fotodegradación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea. El P25

ha mostrado mucha más eficiencia en la fotodegradación de pesticidas y herbicidas en relación a otros fotocatalizadores comerciales, debido a la baja recombinación de los pares  $e^-/h^+$  en el seno del semiconductor y a su composición cristalina: P25 > UV100 > PC500 > TPP (68,84). En efecto, algunos autores atribuyen su eficiencia al valor bajo del band gap de su fase rutilo que absorbe el fotón para generar pares  $e^-/h^+$ , y así la transferencia del electrón fotogenerado desde la banda de conducción de la fase rutilo a las trampas de electrones de la fase cristalina anatasa, por lo que se reduce la probabilidad de que se recombine con el hueco. El hueco queda libre para migrar a la superficie y participar en los procesos REDOX superficiales (85).

#### 1.5.2.4.5 Efecto de la presión de oxígeno

La presencia de oxígeno en el medio es fundamental para el semiconductor en la degradación fotocatalítica y la mineralización completa de los contaminantes orgánicos (86). La presencia de oxígeno disuelto, que es una molécula electrofílica, minimiza el proceso de recombinación de los pares (87,88), ya que no compite con el sustrato por los centros activos de adsorción y además, las especies  $O_2^-$  ( $E^0 = -0.33V$  vs NHE) también pueden reaccionar directamente. Sin embargo un exceso de oxígeno en el medio puede conducir a la disminución de la velocidad de fotodegradación debido a la alta hidroxilación de la superficie del semiconductor, reduciendo así la adsorción del sustrato sobre los centros activos (89). En la práctica, no hay mucha diferencia entre usar como fuente de oxígeno, una de oxígeno puro ( $pO_2=1$  atm) o aire ( $pO_2=0.21$  atm), y esto es muy interesante desde un punto de vista económico, sobre todo a escala de planta piloto o industrial. Sin embargo, en cualquier caso, si se suministra  $O_2$ , debe asegurarse una presión parcial del mismo constante en todo el proceso, con el fin de no convertir esta variable en etapa limitante de la velocidad del proceso global.

#### 1.5.2.4.6 Efecto de la temperatura

A los procesos fotocatalíticos, en general, no le afectan muchos las variaciones de temperaturas, y esto se refleja en la baja energía de activación (unos pocos  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) comparado con las reacciones térmicas ordinarias. La principal explicación es la baja energía térmica a temperatura ambiente ( $kT = 0.026 \text{ eV}$ ), que no contribuye de forma apreciable sobre la energía de activación del semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ). Por otro lado, estas energías de activación son muy cercanas a las de la formación del radical hidroxilo (90), por tanto la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos se efectúa predominantemente mediante un proceso radicalario.

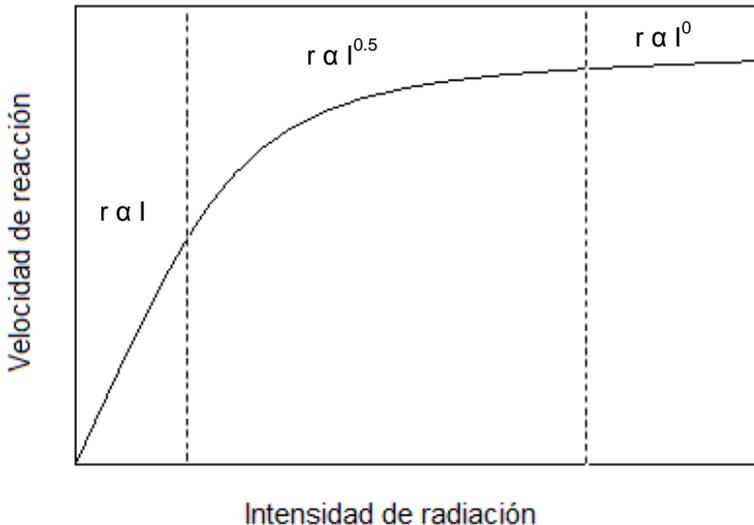
El efecto de la temperatura en la velocidad de oxidación puede controlar la velocidad de transferencia interfacial del electrón al oxígeno. También un incremento de la temperatura puede provocar la desorción rápida de sustratos e intermedios de la superficie del fotocatalizador. Este factor podría conducir a una mayor disponibilidad de los centros activos por favorecer un aumento del área específica, incrementándose la velocidad de fotodegradación de los contaminantes. A bajas temperaturas, la desorción vuelve a ser la etapa limitante del proceso (19). Algunos autores han informado que los cambios relativos en la posición del nivel de Fermi de  $\text{TiO}_2$  son relativamente pequeños a temperaturas entre 21 y  $75^\circ\text{C}$  (0.04 eV), pero sigue observándose una mejora de la cinética de transferencia interfacial de electrones con el aumento de la temperatura (91).

#### 1.5.2.4.7 Efecto del flujo de radiación

La dependencia de la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos respecto del flujo de radiación ha sido estudiada por muchos autores. A una longitud de onda determinada, la intensidad de luz determina fundamentalmente el nivel de su absorción por parte del semiconductor, y así pues la velocidad de formación de los pares electrón/hueco en el proceso

fotocatalítico (92). En algunos casos, tomados de la bibliografía, la velocidad de fotodegradación se presenta como una función en forma de raíz cuadrada con el el flujo de radiación y en otros, como una función lineal (87,93).

En efecto, según algunos autores (21, 94), a un flujo de fotones inferior a  $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la velocidad de fotodegradación es proporcional a la intensidad de luz, mientras que varía con la raíz cuadrada del flujo por encima de este valor umbral. Es decir, que a flujos de luz bajos, se favorece la formación de los pares  $e^-/h^+$  y se minimizan las recombinaciones. A flujos mayores de radiación, muy por encima del valor umbral anterior, los procesos de recombinación se favorecen, y se produce un nuevo cambio en la evolución de la velocidad de fotodegradación en función del flujo de radiación, en este caso, la velocidad se vuelve independiente del flujo o intensidad de la radiación, lo que indica que el fotocatalizador ya no puede generar más pares. En la Figura 11, se ha mostrado estas tres fases de la evolución de la velocidad de fotodegradación con el flujo radiante.



**Figura 11.** Influencia de la intensidad de la radiación incidente en la velocidad de reacción.

#### **1.5.2.4.8 Adsorción sobre el TiO<sub>2</sub>**

La adsorción es un fenómeno químico- físico de modificación de la concentración interfacial entre dos fases no miscibles. En el caso de un semiconductor, se puede definir como un fenómeno de concentración de las moléculas de contaminantes orgánicos en la superficie del fotocatalizador. En este caso, se debe tener en cuenta la superficie específica del fotocatalizador, que incluye la de los poros y fisuras (95).

Existen dos tipos de adsorción. Una adsorción física reversible con una entalpía de adsorción del orden de 33.47 a 41.84 kJ·mol<sup>-1</sup> durante la cual la velocidad de fisorción es alta y el adsorbato puede desorberse a la misma temperatura. En este caso, la fuerza que origina el proceso son interacciones de tipo electrostático que pueden conducir a una adsorción sobre la superficie en forma de una monocapa o en multicapas. La quimisorción, por el contrario, presenta una entalpía de adsorción del orden de 83.68 a 418.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, es irreversible. En esta Tesis Doctoral, se han empleado diversos modelos para describir las isothermas de adsorción, siendo el modelo más habitual el de Langmuir que fue introducido por primera vez en 1916 (95).

##### **1.5.2.4.8.1 El modelo de Langmuir**

El modelo de Langmuir fue desarrollado al principio para la adsorción de gases sobre una superficie homogénea. De fácil aplicación, este modelo se utiliza con frecuencia en los procesos de adsorción líquido-sólido (96,97). Se puede expresar por la siguiente ecuación 1.12:

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1.12)$$

donde:

$q_e$  es la cantidad de sustrato adsorbido por gramo de catalizador

$b$  es la constante de equilibrio de Langmuir

$Q_o$  es la capacidad máxima de adsorción de sustrato en el catalizador

$C_e$  es la concentración de sustrato en disolución en condiciones de equilibrio

El valor de  $q_e$  se puede calcular por la expresión (98):

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (1.13)$$

donde:

$C_o$  es la concentración inicial de sustrato

$C$  es la concentración en condiciones de equilibrio de sustrato

$m$  es la masa de catalizador

$V$  es el volumen de la disolución

Las condiciones de aplicación del modelo de Langmuir son las siguientes:

- El número de centros de adsorción en la superficie está limitado.
- Un centro puede adsorber solamente una molécula.
- La superficie esta recubierta de solo una capa (monocapa).
- La reacción de adsorción es irreversible.

- La superficie es energéticamente homogénea.
- No hay interacción entre los sustratos adsorbidos.

En el caso de sistemas sólido-líquido con superficie cargada como es el caso del dióxido de titanio, todas estas condiciones no se cumplen. Sin embargo en nuestro caso, el modelo describe significativamente bien, desde un punto de vista estadístico el ajuste es bueno, las curvas experimentales obtenidas.

#### 1.5.2.4.8.2 El modelo de Freundlich

En general, se usa la ecuación de Freundlich (ecuación 1.14) cuando el de Langmuir no es aplicable (99):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.14)$$

donde:

$q_e$  es la cantidad de sustrato adsorbida por gramo de catalizador

$C_e$  es la concentración en equilibrio del sustrato

$K_F$  y  $n$  son constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente.

En una representación logarítmica, esta ecuación se puede linealizar, y obtener de la pendiente de la recta el valor inverso de  $n$ . A la vista de la forma funcional del modelo se puede inferir que no exige la condición de saturación de la superficie y que no hay una equivalencia energética de los sitios activos como en el caso de la isoterma de Langmuir.

#### **1.5.2.4.9 Efecto de la adición de oxidante**

La adición de oxidantes (aceptores de electrón) permite reducir el proceso de de recombinación de los pares que es uno de los inconvenientes más grandes en la aplicación de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  (pérdida de energía). En ausencia de un aceptor de electrones, el proceso de recombinación es predominante, ya que limita el rendimiento cuántico. La adición de oxidante en la suspensión del semiconductor contribuye a aumentar en muchos casos la velocidad de fotodegradación de los sustratos orgánicos reduciendo la recombinación de los pares, aumentando la concentración de los radicales hidroxilos y generando más especies oxidantes capaces de fotomineralizar los intermedios fotogenerados en el proceso (61,63-66).

El oxígeno es el aceptor de electrones más usado en fotocátalisis heterogénea. Para compensar la bajas eficiencias en mineralización del uso del oxígeno (1 - 5%) y su lenta transferencia de masa hacia la superficie del fotocatalizador, se usa, como buena alternativa, la adición de oxidantes inorgánicos tales como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  o el  $\text{BrO}_3^-$ . Otra ventaja que se puede alcanzar al usar este tipos de oxidantes, interesante para las instalaciones industriales con fuente de radiación solar, es la rebaja de los costes del fotorreactor de estas instalaciones. En efecto, el costo mayor de las plantas solares de fotocátalisis heterogénea se centra en el fotorreactor, siendo este coste el principal obstáculo para una comercialización rentable del proceso. En este caso, el uso de oxidantes puede contribuir mucho a una disminución importante de los costes a través de la reducción del dimensionado del fotorreactor.

##### **1.5.2.4.9.1 Peróxido de hidrogeno**

El peróxido de hidrogeno es uno de los primeros oxidantes que suelen probarse en fotocátalisis heterogénea. El peróxido de hidrogeno, además de ser barato, es mejor aceptor de electrones que el mismo oxígeno (100-102). En

efecto la energía mínima necesaria para la reducción de los radicales hidroxilos por el oxígeno es de 3.0 eV mientras que con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es solamente de 2.2 eV. El peróxido de hidrogeno reacciona con los electrones de la banda de conducción y genera radicales hidroxilos, que son necesarios para la fotomineralización de los contaminantes orgánicos, de acuerdo con la ecuación 1.15:



También el peróxido puede producir radicales hidroxilos a través de la siguiente reacción (ecuación 1.16):



Por otro lado la adición de peróxido de hidrogeno puede producir radicales hidroxilos que son necesarios para la fotomineralización de los contaminantes orgánicos vía ruptura fotolítica dependiendo de la longitud de onda (ecuación 1.17):



Este oxidante ha sido probado con un buen número de contaminantes incluyendo herbicidas (103-108). Aunque en muchos casos la adición de este oxidante presenta un efecto beneficioso sobre la velocidad de fotodegradación, se describen muchos casos en la literatura donde existe una enorme disparidad entre los resultados relativos a su efecto. A altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la eficiencia del oxidante sobre el proceso fotocatalítico empieza a bajar. El efecto positivo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede tener una explicación en la prevención de las recombinaciones de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> y la producción adicional de radicales hidroxilos a través de las reacciones de las ecuaciones 1.15, 1.16 y 1.17. El

efecto de inhibición a altas concentraciones puede ser debido a la modificación de la superficie del fotocatalizador por adsorción del mismo peróxido (107,109) que puede reaccionar con los radicales hidroxilos (ecuación 1.18 y 1.19) y jugar un papel de trampa de los huecos fotoproducidos (ecuación 1.20 y 1.21) (110).



También el peróxido puede capturar la mayor fuente de radical hidroxilo (los huecos fotogenerados) produciendo radicales hidroperóxido que son menos reactivo que los  $\cdot OH$ .



El efecto perjudicial por adsorción no depende solamente de las características del contaminante pero depende también de la relación molar de  $H_2O_2$ /contaminante y puede encontrar una explicación en el modelo cinético de L-H (ecuación 1.9) y en la adsorción competitiva. En efecto, si la concentración del contaminante es muy baja y la del oxidante muy alta, la adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador disminuye por la competición con la adsorción del peróxido, por tanto disminuye la velocidad de fotodegradación. A altas concentraciones de contaminante, los radicales hidroxilos producidos reaccionan más fácilmente y la velocidad aparente aumenta. Sin embargo, cuando la concentración sigue aumentando, la velocidad de fotodegradación ya no está afectada por la adsorción. Según algunos autores (111-114) el cociente molar optimo de  $H_2O_2$ /contaminante, aquel en que la materia orgánica

es suficiente para consumir todo los radicales hidroxilos producidos en el medio y fotodegradarse eficientemente, se sitúa entre 10 y 100.

#### 1.5.2.4.9.2 Peroxodisulfato de sodio

El peroxodisulfato es otro oxidante inorgánico que se puede usar como aditivo en el proceso fotocatalítico. En efecto El  $S_2O_8^{2-}$  ( $E^0=2.01$  V vs NHE) puede generar el anión radical sulfato ( $E^0=2.6$  V vs NHE), que es mejor agente oxidante que el mismo peroxodisulfato. La reacción de producción de este radical puede ser térmica (ecuación 1.22) o fotoquímica vía radiación UV ( $\lambda \leq 270$  nm) en disoluciones (ecuación 1.23). Como puede apreciarse, a la vista de la longitud de onda, esta radiación no ha sido empleada en este trabajo de Tesis, ya que los fotorreactores que se han usado son de vidrio que cortan las radiaciones por debajo de 320 nm. No obstante, existen otros mecanismos que se verán más adelante que suministran el anión radical sulfato sin necesidad de aportar esta radiación.



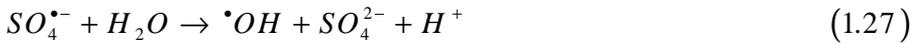
Este oxidante ha sido probado con muchos plaguicidas. El  $S_2O_8^{2-}$  puede aceptar un electrón y disociarse (115) en reacciones homogéneas (ecuación 1.24).



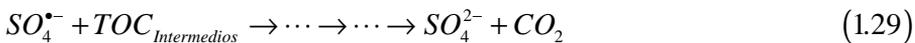
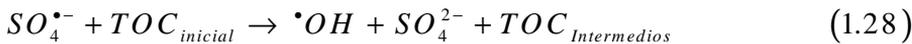
Por otro lado, el peroxodisulfato puede dar lugar a la formación del anión radical sulfato, a través de la reacción con los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor (ecuación 1.25).



Además el anión radical sulfato puede atrapar los electrones fotogenerados (ecuación 1.26) y/o generar radicales hidroxilos a través de la reacción con el agua (116) (ecuación 1.27).



Este oxidante constituye un buen agente a la hora de mineralizar aguas de lavados de formulaciones de plaguicidas disueltos. Además, de los principios activos (molécula de contaminante orgánico), existen materias orgánicas (impurezas y aditivos) que contribuyen al contenido de carbono orgánico total (TOC) y que hay que mineralizar también.



La producción final del anión sulfato puede ser una limitación al usar este oxidante. En efecto, los sulfatos pueden adsorberse sobre la superficie del semiconductor y así competir con el contaminante en los centros activos de adsorción. Además de contribuir al aumento de la salinidad de las aguas tratadas.

#### 1.5.2.4.10 Efecto de la calidad del agua

##### 1.5.2.4.10.1 Efecto de la turbidez

La turbidez siempre se refiere a las partículas insolubles presentes en el agua (117). La presencia de partículas en suspensión afecta negativamente al proceso fotocatalítico por el fenómeno de dispersión de la luz, reduciendo,

por tanto el número de fotones que llegan a la superficie del semiconductor (118,119) susceptibles de ser absorbidos. Por otro lado, un exceso de turbidez puede también reducir la eficiencia de la mineralización y de la desinfección de los contaminantes orgánicos presentes en el agua por el mismo efecto de atenuación de la radiación. Para asegurar una buena velocidad de reacción de fotodegradación a través de una utilización óptima de la radiación UV, la turbidez del agua a tratar tiene que tener un valor inferior a 5 NTU (unidad de turbidez nefelométrica) (120,121). Este límite es arbitrario y depende del tipo de agua y del nivel de tratamiento requerido. La reducción de la turbidez del agua se puede conseguir a través de métodos convencionales como la filtración, la sedimentación, la coagulación y la floculación.

#### 1.5.2.4.10.2 Efecto de los iones inorgánicos

A la hora de tratar un agua real por fotocátalisis heterogénea, es crucial saber el efecto que producen la presencia de iones inorgánicos sobre la eficiencia del proceso, con objeto de asegurar su estabilidad y reproducibilidad. Numerosos estudios han mostrado que la presencia de iones inorgánicos (aniones y cationes) en el agua disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico por adsorberse sobre los centros activos de la superficie del semiconductor y reducir por tanto la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  (122-124). Debido al carácter anfótero de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , el efecto del pH del medio puede jugar un papel importante en la inhibición selectiva de los iones sobre la superficie del semiconductor (125). El efecto de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) y aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre la eficiencia del tratamiento fotocatalítico ha sido estudiado por muchos autores (126-129). Muchos de ellos están de acuerdo en que los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  a un nivel de una determinada concentración, pueden influir negativamente sobre la fotomineralización mientras que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  pueden tener un efecto débil por estar en sus estados de máxima oxidación. Se han propuesto diferentes mecanismos para describir el efecto de los iones

inorgánicos sobre la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  (130,131). Dentro de ellos, estarían: El efecto pantalla de los iones frente a la radiación, la adsorción competitiva por los centros activos del semiconductor, la competición por los fotones (algunos aniones-cationes pueden absorber radiación UV), la interacción como trampa de huecos y/o sumideros de radicales y la reacción directa con el fotocatalizador. Por ejemplo, se ha demostrado que el  $\text{NO}_3^-$  juega más un efecto pantalla frente a la luz, que de inhibición sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (130). La competición por los centros activos reduce la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  y la competencia por los fotones disminuye el rendimiento cuántico. Además de competir por los centros activos de adsorción, los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  pueden jugar un efecto de trampa de huecos y radicales según las ecuaciones 1.30 y 1.31.



La presencia de sales puede también disminuir la estabilidad coloidal por tanto aumentar el efecto pantalla de los iones.

## 1.6 Radiación solar

Como se había dicho anteriormente, la fuente de radiación UV es una de las claves del proceso fotocatalítico, por tanto se considera conveniente tratar el tema de la radiación solar y de su componente UV. Debido, sobre todo, al interés en incorporar la fotocatalisis heterogénea a un esquema económico de utilización, empleando en el proceso la radiación solar directa como fuente de radiación UV-visible. A su vez, esta incorporación permite llevar estos tratamientos a zonas donde la incidencia de esta radiación es alta.

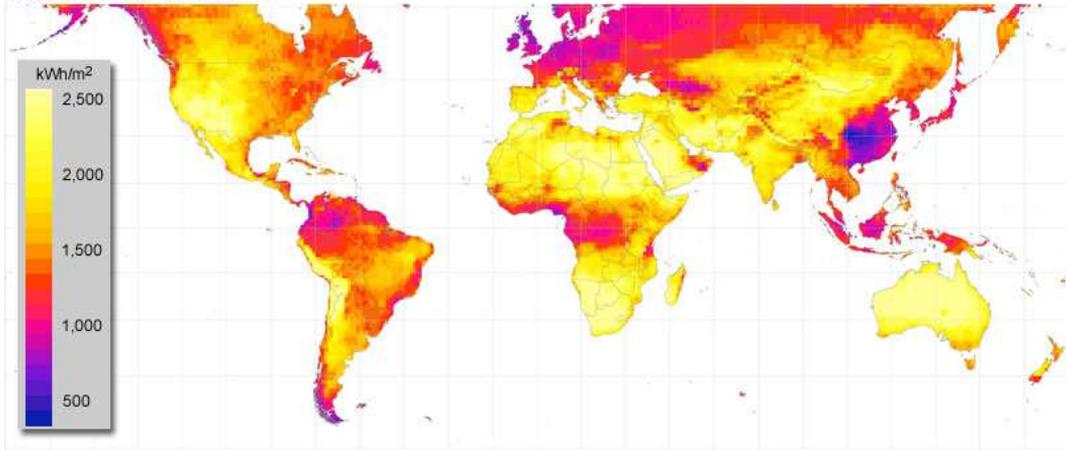
El sol constituye un enorme reactor que envía a la tierra una potencia de  $1.7 \cdot 10^{14}$  kWh, supone  $1.5 \cdot 10^{18}$  kWh por año, aproximadamente 28000 veces

más que la energía consumida anualmente en todo el mundo. La radiación en el exterior de la atmósfera terrestre es de una longitud de onda comprendida entre 200 y 50000 nm, este intervalo se reduce a 300 - 3000 nm cuando la radiación alcanza la superficie terrestre, debido a la absorción de la radiación por parte de los diferentes componentes atmosféricos (ozono, oxígeno, dióxido de carbono, aerosoles, vapor de agua, etc.). La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina radiación directa (Figura 12a), mientras que la que ha sido desviada, pero también alcanza la superficie, es la radiación difusa y la suma de ambas es la radiación global (Figura 12b).

En general la componente directa de la radiación global es mínima en días nublados y la componente difusa es máxima, produciéndose la situación contraria en los días claros. En la Figura 12, (a) y (b), se puede observar que la zona donde se halla Senegal (al sur del desierto del Sahara), es uno de las áreas geográficas de mayor incidencia de radiación tanto directa como global.

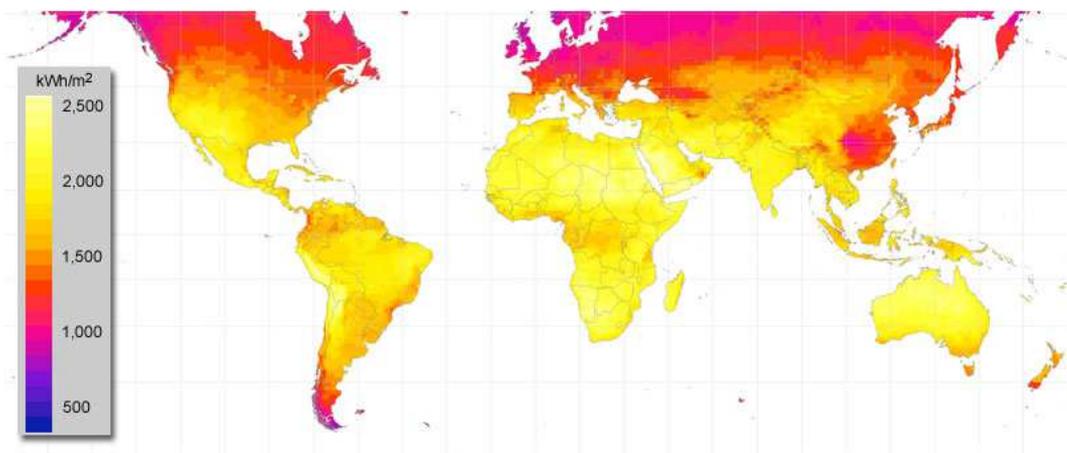
a)

Irradiación solar directa / año



b)

Irradiación solar global / año



**Figura 12.** Irradiación solar mundial ( $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ ) directa 1981-2000 (a) y global 1986-2005 (b), (132).

En la Figura 13, se puede apreciar el espectro estándar de radiación solar sobre la superficie de la Tierra en un día despejado. Se puede apreciar claramente la escasa franja del espectro solar que puede utilizarse en los procesos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ) pero, como fuente de energía

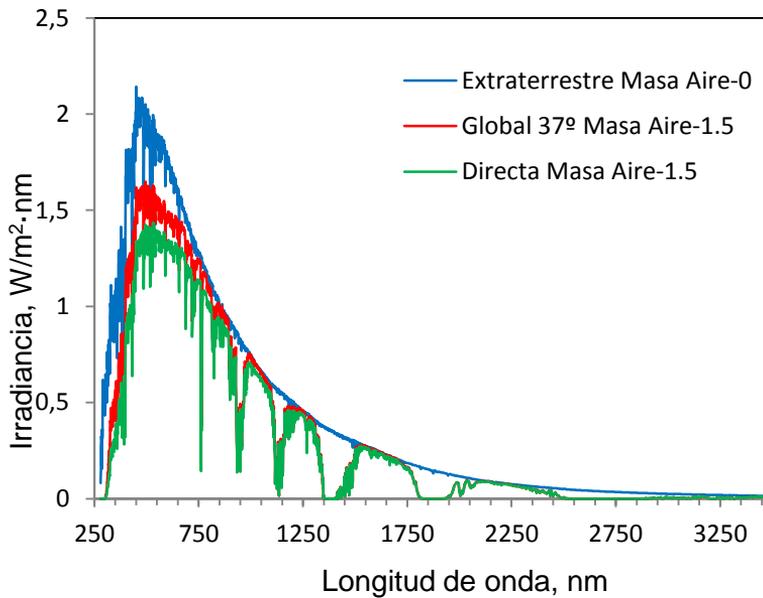
barata y abundante, aun se considera viable e interesante su utilización (133). Las medidas realizadas muestran que la relación existente entre la parte UV del espectro solar y el total, está comprendida entre un 3.5 % y un 8% (134), aunque esta relación puede variar para un emplazamiento determinado y entre días nublados y despejados. Por tanto la radiación UV es una parte muy pequeña del espectro solar. El porcentaje de radiación UV global (directa + difusa), con respecto al total suele aumentar al disminuir la transmisividad, debido fundamentalmente a las nubes, polvo en suspensión y aerosoles de la atmósfera (135). El proceso fotocatalítico puede tener un rendimiento aceptable incluso en días nublados debido al hecho que en estas condiciones, la relación porcentual entre la radiación solar UV y total es de hasta dos puntos mayor que la de los valores de los días despejados, para cada emplazamiento determinado.

La radiación UV se divide en tres regiones de acuerdo a los efectos que produce desde el punto de vista fotobiológico:

- La región UV-A entre 315 y 400 nm, que es la parte menos peligrosa de la radiación UV. Esta radiación se utiliza en general para excitar las materias fluorescentes para que emitan luz visible.
- La región UV-B entre 280 y 315 nm, es fundamentalmente la más destructiva porque la energía de la radiación es suficiente para dañar los tejidos biológicos. Este rango se asocia como radiación oncogénica y puede ser totalmente absorbida por la atmósfera.
- La región UV-C (100 - 280 nm) es completamente absorbida por la atmósfera. Cuando los fotones UV-C entran en colisión con el oxígeno de aire, la transferencia de energía es suficiente para formar ozono. Las lámparas UV-C se utilizan para el tratamiento del agua (desinfección) porque la radiación es capaz de eliminar las bacterias.

Debido a la absorción por parte del ozono estratosférico conjuntamente con la absorción debida a otros componentes, tales como el O, N, O<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub>,

la radiación UV que llega a la superficie terrestre está constituida fundamentalmente por radiación del tipo A, con una fracción muy pequeña de la del tipo B y nada de la del tipo C.



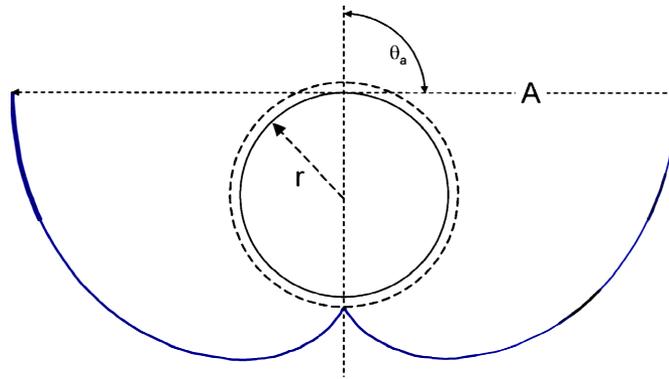
**Figura 13.** Espectro de la radiación solar desde 250 hasta 3500 nm (136)

### 1.7 Reactores fotocatalíticos solares

Existe bastante literatura sobre los tipos de fotorreactores solares, por tanto en esta sección de la Memoria de Tesis Doctoral, se introducirán únicamente los aspectos generales sobre esta cuestión. Los fotorreactores que hemos usado en el trabajo de Tesis Doctoral en el capítulo de los estudios a escala de Planta Piloto Solar, son los denominados fotorreactores con Captadores Parabólicos Compuestos (CPC).

Los sistemas solares CPC son intrínsecamente simples, económicos, fáciles de usar y requieren una baja inversión inicial. Los CPCs ampliamente utilizados en sistemas de tubos, son una combinación entre captadores

parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una interesante opción para aplicaciones de fotocatalisis solar (137-139). Los CPCs son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico, tal y como puede verse en el esquema presentado en la Figura 14.



**Figura 14.** Esquema de un colector cilindro-parabólico compuesto (CPC) con un semi ángulo de aceptación de  $90^\circ$ .

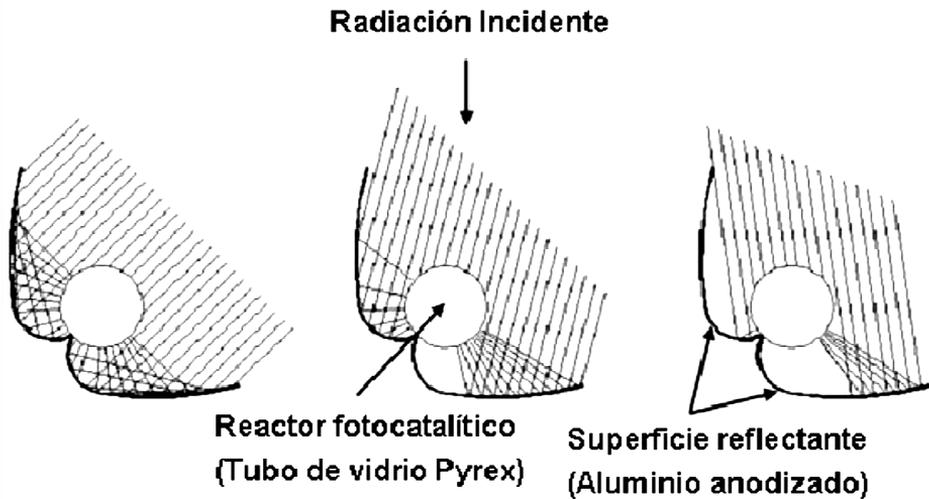
El factor de concentración ( $R_C$ ) de un CPC bidimensional se puede expresar por la ecuación 1.32:

$$R_C = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{A}{2\pi r} \quad (1.32)$$

Los valores normales del semi ángulo de aceptación  $\theta_a$  para aplicaciones fotocatalíticas están comprendidos entre  $60^\circ$  y  $90^\circ$ . Estos captadores proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración (140) y pueden ser diseñados con un rango de concentración

próximo a uno  $R_C = 1$  ( $\theta_a = 90^\circ$ ), presentando así las ventajas tanto de los captadores cilindro parabólicos (estructura con una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola y seguimiento solar en uno o dos ejes), como de los sistemas estáticos (141). Los captadores CPC con  $R_C = 1$  pueden captar toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (no sólo la directa sino también la difusa) y reconducirla al reactor (142,143). La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que la casi totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada y la luz incidente en el fotorreactor es muy similar a la de un captador de placa plana (Figura 15). Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el fotorreactor, la forma más usual es la tubular debido a la sencillez de manejo de fluido. En estos casos, uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo, ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los valores prácticos para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm, valores de diámetros menores incrementan en exceso las pérdidas de carga y valores mayores, suponen que aumenta la posibilidad de aparición de zonas oscuras en el interior del reactor, esto es, que haya un volumen sin iluminar grande, que originaría una importante reducción en la eficiencia general del proceso. Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de fotocatalizador es la forma en que la radiación incide sobre el mismo y la longitud del camino óptico que sigue dicha radiación en su interior. La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el fotorreactor para conseguir un máximo aprovechamiento de ésta y evitar pérdidas innecesarias. En los reactores usados para procesos de fotocátalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación, hace que los materiales empleados para la superficie reflectante sean flúoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia, buenos difusores de la luz UV), materiales

acrílicos, varios tipos de vidrio (con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV, por ejemplo el borosilicato), el aluminio anodizado y el cuarzo, aunque este último es de coste elevado. En el caso particular del fotorreactor CPC empleado en este trabajo de Tesis Doctoral, el reflector está fabricado con aluminio altamente anodizado.



**Figura 15.** Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto ( $R_C = 1$ ) (144).

## 1.8 Objetivos de la Tesis Doctoral

El trabajo de investigación que se recoge en esta Memoria está enmarcado en el ámbito del proyecto de investigación europeo: “CLEAN WATER”.

El objetivo principal de esta tesis doctoral que se encuadra dentro del proyecto anteriormente mencionado, consiste en el desarrollo de materiales basados en  $\text{TiO}_2$  con el propósito de mejorar sus propiedades texturales y su facilidad de recuperación respecto de los materiales comerciales tal como el Degussa P25 y la evaluación de sus aplicabilidades en el tratamiento fotocatalítico de aguas conteniendo los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético y bentazona como contaminantes.

Los herbicidas seleccionados como contaminantes modelo para su estudio en esta tesis doctoral son comúnmente muy usados en la agricultura intensiva en el delta del Río Senegal, y pertenecen a familias de herbicidas ampliamente utilizadas en este sector agrícola. Además, los dos herbicidas se han seleccionado teniendo en cuenta que presentan una alta solubilidad en agua y que existe disponibilidad en el mercado del producto técnico con alta pureza así como estándares analíticos para su detección en HPLC-UV. Además de éstos, también se ha seleccionado agua real del embalse de la presa de las niñas de Las Palmas de Gran Canaria para simular el agua real del Lago de Guiers en el delta del Río Senegal.

El plan de trabajo seguido consta de los siguientes puntos:

- Desarrollo de nuevos fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  por los métodos sol gel y sol gel combinado con hidrotermal, caracterización estructural y evaluación de su fotoactividad sobre el contaminante de referencia, el fenol.
- Evaluación del material más eficiente sobre la fotodegradación de los dos herbicidas seleccionados a escala de laboratorio y de Planta Piloto Solar con agua real y comparación con el fotocatalizador comercial Degussa P25.

Se ha pretendido alcanzar estos objetivos mediante la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar la degradación fotocatalítica de los contaminantes mediante la exposición de disoluciones acuosas de los mismos a la radiación Ultravioleta escala de laboratorio mediante lámparas.
- Conocer la cinética de degradación tanto del compuesto original como de sus productos de transformación, mediante el análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) del compuesto original y líquido masa de los intermedios (LC-MS).
- Evaluar la descomposición de los contaminantes mediante el seguimiento de la desaparición del Carbono Orgánico Total (TOC) y la aparición de sus iones inorgánicos.
- Estudio de los parámetros que influyen en el proceso de degradación fotocatalítica de los herbicidas (pH, concentración de contaminante, carga de fotocatalizador, etc) con el objeto de fijar los valores óptimos.
- Intentar mejorar el rendimiento cuántico del proceso fotocatalítico mediante la adición de aditivos como el peróxido de hidrogeno o peroxodisulfato sódico.
- Operar una planta piloto con agua real que permita desarrollar la experimentación en las condiciones más reales posible, ajustando todos sus parámetros de control con el objetivo de conseguir los resultados más fiables posibles.
- Asegurar la correcta destoxificación de las muestras tratadas durante los procesos de degradación fotocatalítica, mediante la aplicación de bioensayos de toxicidad aguda.
- Evaluar la recuperación de los fotocatalizadores con respecto al material comercial Degussa P25.

## 1.9 Referencias

1. Programme d'Eau Potable et d'Assainissement du Millénaire (PEPAM), Revue Annuelle Conjointe, 2010.
2. République du Sénégal – Ministère de l'Environnement et de la Protection de la Nature – Direction de l'Environnement et des Etablissements Classés (2005)
3. Pesticide Action Network-UK, Document d'information sur la gestion des pesticides au Sénégal, 2006.
4. A.Thiam, Cahiers Agricultures 5 (1996) 112-117.
5. R. Gioia, S. Eckhardt, K. Breivik, F. M. Jaward, A. Prieto, L. Nizzetto, K. C. Jones, Environ. Sci. & Technol. 45 (2011) 1349-1355.
6. Food and Agriculture Organization (FAO): « Drainage des terres irriguées. Gestion des eaux en irrigation », manuel de formation n° 9 (1996) 74 p
7. PNUE/UCC-WATER/SGPRE: « Vers une gestion intégrée du littoral et du bassin fluvial du Sénégal. Programme pilote du delta du fleuve Sénégal et de sa zone côtière » (2002) 113p
8. Pesticide Action Network (PAN) Africa: « Les pesticides au Sénégal, 2<sup>ème</sup> édition » (2003).
9. International POPs Elimination Network and Pesticide Action Network Africa: « Interdiction de l'endosulfan dans les pays du Sahel en Afrique de l'Ouest » (2008).
10. Ministère de l'Environnement du Sénégal: « Plan National de Mise en Œuvre de la Convention de Stockolm sur les Polluants Organiques Persistants » (2005).
11. C. Barraqué, J. Béchaux, Manual técnico del agua. Editorial Degremont, Bilbao (1979).
12. Metcalf & Eddy, Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Editorial Mc Grawhill (1995).

13. R. S. Ramalho, Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté S.A., (1993).
14. M.A. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Red temática Cyted VIII-G, Buenos Aires (2001).
15. S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak. *Catal. Today* 122 (2007) 137.
16. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
17. D. Bahnemann, D. Bockelmann, R.vGoslich, M. Hilgendorff, D. Weichgrebe, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (1993) 301-320.
18. O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, *J. of Chem. Technol. and Biotechnol.* 82 (2007) 121.
19. J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999a) 115-129.
20. J.M. Herrmann, *Catal. Sci. Serv. 1 (Environ. Catal.)* (1999b) 171.
21. J.M. Herrmann, *Topics in Catalysis* 34 (2005) 1.
22. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Review* 95 (1995) 69-96.
23. S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. of Environ. Manag.* 92 (2011) 311-330.
24. S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU (1980).
25. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
26. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements.* Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997.
27. P.Y. Simons, F. Dachele, *Acta Cryst* 23 (1967) 334.
28. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid. State. Chem.* 79 (1989) 78.
29. R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75, 6 (1994) 2945-2951.
30. Mu. Açıkgöza, P. Gnutekb, C. Rudowicz, *Chem. Phys.Letters* 524 (2012) 49-55.

31. M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2529.
32. D.T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708.
33. G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
34. T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *J. Appl. Phys.* 40 (2001) 561-563.
35. H. Wang, *J. Rare Earths* 28 (2010) 211.
36. K.V.K. Rao, S.V.N. Naidu, L.I. Yengar, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 124.
37. R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997)
38. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
39. A. Norotsky, J.C. Jamieson, O. Kleppa, *J. Sci.* 158 (1967) 338.
40. J.C. Jamieson, B. Olinger, *Am. Min.* 54 (1969) 1447.
41. H.Z. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2073.
42. H. Zhang, J.F. Banfield. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
43. Y.Y. Bobyrenko, *Zh. Fis. Khim.* 46 (1972) 1303.
44. A. Daßler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig, E. Kaiserberger, *J. Therm. Anal.* 33 (1988) 803.
45. P.N. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraff, T. Okubo, H. Nagomoto, S. Morooka. *Nature* 358 (1992) 48.
46. R.R. Basca, M.Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2185.
47. W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, C.H. S.J. Shin, Moon, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4299.
48. P.S. Ha, H.J. Youn, H.S. Jung, K.S. Hong, Y.H. Park, K.H. Ko. *J. Colloid. Interface Sci.* 223 (2000) 16.
49. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, A. Larbot, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1457.
50. R.D. Shannon, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 391.
51. K.N. Kumar, J. Kumar, K. Keizer, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1396.
52. J.F. Banfield, B.L. Bischoff, M.A. Anderson, *Chem. Geol.* 110 (1993) 211.
53. C.C. Wang, JY.. Ying, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.

54. M. Stir, T. Traykova, R. Nicula, E. Burkel, C. Baethtz, M. Knapp, et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 199 (2003) 59.
55. W. Bahnemann, M. Muneer, M.M.Haque, *Catal. Today* 124 (2007) 133-148.
56. N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Sep. Purification Technol.* 58 (2007) 91-98.
57. G. Sivalingam, M. H. Priya, G. Madras, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 67-76.
58. E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 211-216.
59. M.M.Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, *Environ. Sci. and Technol.* 40 (2006) 4765-4770.
60. M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *J. of Environ. Manag.* 80 (2006) 99-106.
61. H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneera, D. Bahnemann, *J. of Mol. Catal. A: Chemical* 264 (2007a) 66-72.
62. M.A. Rahman, M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *J. of Adv. Oxidation Technol.* 9 (2006.) 103-109.
63. H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneer, *J. of Hazard. Mater.* 142 (2007b) 374-380.
64. H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneer, *J. of Hazard. Mater.* 142 (2007c) 425-430.
65. M.A. Rahman, M. Muneer, *J. of Environ. Sci. and Health* 40 (2005) 247-267.
66. M.A. Rahman, M. Muneer, *Desal.* 181 (2005b) 161-172.
67. M. Muneer, D. Bahnemann, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 95-111.
68. M. Qamar, M. Muneer, *J. of Hazard. Mater. B* 120 (2005) 219-227.
69. X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, *J. of Molec. Catal: Chem.* 229 (2005) 95-105.
70. C. Shifu, C. Gengyu, *Solar Energy* 79 (2005) 1-9.
71. R.W. Mathews, *Water Research* 20 (5) (1986) 569-578.
72. R. Wu, C. Chena, M. Chen, C. Lu, *J. of Hazard. Mater.* 162 (2009b) 945-953.

73. A. M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.
74. B. Barbara, C. Andrea, *Chemosphere* 10 (1995) 1861-1874.
75. K. Mohamed, Z. Asma, B. Rachid, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 159 (2003) 61-70.
76. Y. Inel and A. Okte, *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* 96 (1996) 175
77. C.S. Turchi and D.F. Ollis, *J. Catal.* 119 (1989) 483.
78. J. Bandara, J. Kiwi, Humphry-Baker and R. C. Pulgarin, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1 (1996) 126.
79. L. Le Campion, C. Giannotti and J. Ouzzani, *Chemosphere* 38 (1999) 1561.
80. A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard and J.M. Hermann, *Appl. Catal.B: Environ.* 24 (2000) 71.
81. N. Daneshvar, M. Hejazi, B. Rangarany, A.R. Khataee, *J. Environ. Sci. Health B* 39 (2004) 285–296.
82. Adesina, *Catal. Surveys from Asia* 8 (4) (2004) 265-273.
83. R. Erquez, P. Pichat, *J. Environ. Sci. Health A* 41 (2006), 955-966.
84. H.K. Singh, M. Muneer, D. Bahnemann, *Photochem. and Photobiol. Sci.* 2 (2003) 151-156.
85. D.C. Hurun, A.G. Agríos, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnaur, *J. of Phys.Chem. B* 107 (2003) 4545-4549.
86. H. Al-Ekabi, A. Safarzadeh-Amiri, W. Sifton, *Story J. Int. J Environ. Pollut.* 1 (1991) 125.
87. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991)1522.
88. S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Huy, *Handbook of photochem..* New York: Marcel Dekker; 1993.
89. A.M. Braun, E. Oliveros, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 17.
90. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3328.
91. J. Kiwi, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2437.
92. A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Catalysis Today* 58 (2000) 167-197.
93. R. Terzian, N. Serpone, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 89 (1991) 163-175.

- 
94. G. Al-Sayyed, J.C. D'Oliveira, P. Pichat, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 58 (1) (1991) 99-114.
  95. L. Robert, *Opérations unitaires: adsorption, Traité de Génie et Procédés Chimiques, Technique de l'Ingénieur, J 2730.*
  96. J. Weith, *J of Soil. Sci. Soc. Amer.* 41 (1977) 697-702.
  97. A. Posner, J. Bowden, *J of Soil. Sci.* 31 (1980) 1-10.
  98. F. P. Hansen, R. P. Graig, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 212.
  99. J. Jungers, *Cinétique Chimique Appliquée, Paris,edt Technip (1958)*
  100. I. Baudin, J.M. Laine, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, *Appl. Catal. B : Environ.* 5 (2000) 153-171.
  101. E. Pelizzeti, V. Carlin, C. Minero, M. Grätzel, *J. Chem.* 15 (1990) 351-359.
  102. A. R. González-Elipe, G. Munuera, J. Soria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 748.
  103. I. Akhmehmet, Y.Ynel, *J. Environ. Sci. Health, A* 31 (1) (1996) 123-128.
  104. G.T. Brown, J.R. Darwent, *J. Phys. Chem* 88 (1984) 4955-4959.
  105. T. Hisanaga, K. Harada, K. Tanak, *Wat.Res.* 24 (11) (1990) 113-118.
  106. B. Jenny, P. Pichat, *Langmuir* 7 (1991) 947-954.
  107. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, C.K. Grätzel, *New J. Chem.* 15 (5) (1991) 351-359.
  108. P. Pichat, C. Guillard, L. Amalric, A. Renard, O. Plaidy, *Solar Energy Mat. And Cells* 38 (1995) 391-399.
  109. K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 48 (1989) 155-159.
  110. O. E. Kartal, M. Erol, H. Oguz, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 645-649.
  111. K. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Water Res.* 24 (1990) 1415.
  112. M. Poullos, A. Kositzi, Kouras, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 115 (1998) 175.
  113. I.R. Bellobono, A. Carrara, B. Barni, A. Gazzotti, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84 (1994) 83.

114. K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670.
115. P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 163.
116. I. M. Kolthoff, I. K. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055-3059.
117. Jr. W. Viessman, M.J. Hammer, *Water Supply and Pollution Control* 6 (1998), Addison Wesley Longman Inc, California USA.
118. M.L. Chin, A.R. Mohamed, S. Bhatia, *Chemosph.* 57 (2004) 547-554.
119. C. Tang, V. Chen, *Water Res.* 38 (2004) 2775-2781.
120. S. Gelover, L.A. Gómez, K. Reyes, M. Teresa Leal, *Water Res.* 40 (2006) 3274-3280.
121. P. Fernándezs-Ibáñez, C. Sichel, M.I. Polo-López, M. de Cara-García, J.C. Tello, *Catal. Today* 144 (2009) 62-68.
122. J.C. Crittenden, Y. Zhang, D.W. Hand, D.L. Perram, E.G. Marchand, *Water Environ. Res.* 68 (1996) 270-278.
123. M. Abdullah, G. Low, R.W. Matthews, *J. of Phys. Chem.* 94 (1990) 6820.
124. Y. Parent, D. Blake, B.K. Magrini, C. Lyons, C. Turchi, A. Watt, E. Wolfrum, M. Prairie, *Solar Energy* 56 (1996) 429-437.
125. C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.
126. A.G. Rincón, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 283-302.
127. M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 172 (2005) 89-96.
128. A. Özkan, M.H. Özkan, R. Gürkan, M. Akçay, M. Sökmen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 29-35.
129. A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, *Desalination* 211 (2007) 72-86.
130. R. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, L.L. Sutter, S.R. Salman, *J. Environ. Eng.* 125 (1999) 77-85.
131. L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson, *Desalination* 211 (2007) 1-9.

132. Meteonorm 6.0, Meteotest, June 2008 and August 2011.
133. F.W. Wilkins, D.M. Blake, Chem.Eng.Process (1994) 451-465
134. C.J. Ríordan, R.L. Hulstrom, D.R. Myers, Solar Energy Research Institute (SERI)/TP-215-3895, August 1990.
135. M.S. Mehos, C. Turchi, J. Pacheco, A.J. Bogel, T. Merill, R. Stanley, Solar Energy 1 (1992) 51-55.
136. American Society for Testing and Materials (ASTM), "Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5", Designation: E891-87 (1987).
137. E.K. May, R. Gee, D.T. Wickham, L.A. Lafloon, J.D. Wright, NREL Report. Industrial Solar Technol. Corp. Golden, Colorado (1991).
138. M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A. Cardona, E. García, Solar Energy, 66 (2) (1999) 169-182.
139. J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K-H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel, Solar Energy 67 (4-6) (2000) 317-330.
140. Muschaweck J., Spirkl W., Timinger A., Benz N., Dörfler M., Gut M., Kose E., Solar Energy, 68 (2000) 151-159.
141. J. Giménez, D. Curcó, M.A. Queral, Catal.Today 54 (2-3) (1999) 229-243.
142. D.Y. Goswami, S.K. Sharma, G.D. Mathur, C.K. Jotshi, J. Solar Energy Eng. 119 (2) (1997) 108-113.
143. W. Yi-zhong, F. Uuan, T. Hong-xiao, J. Environ. Sci. 10 (3) (1998) 291-295.
144. J. Blanco (2002). Desarrollo de colectores solares sin concentración para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almería.



## **2 MATERIALES, TÉCNICAS ANALÍTICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**



## 2 Materiales, Técnicas Analíticas y Procedimientos experimentales

### 2.1 Reactivos

#### 2.1.1 Contaminantes

En esta Tesis Doctoral, se han estudiado dos herbicidas de amplio uso en la agricultura en el Delta del Río Senegal: Uno es un derivado clorado del ácido fenoxiacético, el ácido 2,4 diclorofenoxiacético; y el otro es del tipo de la tiadiazina, la bentazona o *BASAGRAN*. Así mismo, se ha usado fenol como referencia para probar la actividad del fotocatalizador sintetizado en laboratorio por el método sol gel combinado con hidrotermal. En la Tabla 1 se resume el nombre del contaminante, su riqueza y la casa comercial suministradora.

**Tabla 1.** Composición de los contaminantes utilizados

Contaminante	Riqueza	Procedencia
Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)	≥97.0%	Aldrich
Bentazona (Basagran)	≥99.9%	BASF
Fenol	≥99.0%	Sigma

Además, se han usado determinadas disoluciones de co-oxidante o coadyuvantes para la oxidación como son las preparadas a partir del peróxido de hidrogeno (35%) suministrado por SCHARLAU y del peroxodisulfato sódico (≥98%) de la casa comercial PANREAC.

#### 2.1.2 Fotocatalizadores

Los experimentos realizados tanto en el laboratorio como en la Planta Piloto Solar, se llevaron a cabo empleando 3 tipos de suspensiones de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub>.

- Comercial TiO<sub>2</sub>-P25 (≥99.5%) Degussa-HÜLS AG, TITANDIOXID P25).

- El  $\text{TiO}_2$ -ECT-1023 que ha sido sintetizado en nuestro laboratorio mediante un procedimiento sol gel, consistente en una hidrólisis y condensación de un precursor de titanio. Generalmente, dichos precursores suelen ser sales inorgánicas de titanio (cloruros) o bien alcóxidos orgánicos. En nuestro caso, se ha empleado el tetrabutóxido de titanio,  $(\text{CH}_3)_3\text{COTi}$ , en presencia de etanol, ácido cítrico como estabilizador del pH, y calcinado a  $750^\circ\text{C}$ . El método de síntesis del fotocatalizador, así como su caracterización y su fotoactividad sobre compuestos fenólicos han sido ampliamente descritos en un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación (1). Se describirán, más adelante, los detalles relativos al procedimiento de síntesis en el capítulo correspondiente.
- El fotocatalizador dopado N- $\text{TiO}_2$  se ha sintetizado en los laboratorios del “Institute of Physical Chemistry NCSR Demokritos” de Grecia, dirigido por el Dr P. Falaras. Este fotocatalizador se sintetizó mediante una hidrólisis y condensación del ortotitanato de tetrabutyl con urea en presencia de ácido nítrico y de propanol. El método de síntesis del fotocatalizador, así como su caracterización y su fotoactividad sobre el naranja de metilo han sido descritos en un trabajo anterior (2).

### 2.1.3 Aguas

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

Para los experimentos realizados a escala de Planta Piloto Solar, se utilizó agua natural procedente del Embalse de la Cueva de las Niñas (Presa de

las Niñas) situado en la Isla de Gran Canaria en la vertiente Sur-Occidental de la isla, véase el Mapa representado en la Figura 1 (Google Earth). La utilización de agua con estas características se debió a la intención de simular las condiciones de los efluentes naturales con los que se tendría que trabajar en el Delta del Río Senegal. Las características físico químicas del agua se determinaron ulteriormente.



**Figura 1.** Posición geográfica del Embalse de la Cueva de las Niñas (Presa de las Niñas) en la Isla de Gran Canaria.

#### **2.1.4 Bacterias Luminiscentes**

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

#### **2.1.5 Lentejas de agua: Lemna minor**

Los ensayos de inhibición de crecimiento, se han llevado a cabo mediante el empleo de un organismo modelo (macrófito), representativo de las plantas acuáticas superiores, la lenteja de agua o *Lemna minor*. Se trata de una especie angiosperma flotante. Con objeto de que no existan diferentes variedades de la misma especie, estos organismos han sido adquiridos a través de la Federal Environmental Agency (UBA) FG III de Berlín en Alemania, la cual certifica que se trata de una única especie.

### **2.2 Materiales para las técnicas de síntesis**

Los procedimientos de síntesis de los fotocatalizadores HT por el método sol gel combinado con hidrotermal, serán descritos con detalle dentro del capítulo correspondiente. En esta sección, se detallarán solamente los materiales específicos que se han usado. Los productos químicos empleados en esta parte son los mismos que se han usado en la síntesis del fotocatalizador ECT-1023. En efecto, la síntesis hasta la etapa de envejecimiento sigue los mismos pasos, para posteriormente realizar el tratamiento hidrotermal. Los reactivos químicos empleados han sido los siguientes:

Etanol  $\geq 99.5\%$  de Panreac

Tetrabutóxido de titanio  $\geq 97\%$  de Aldrich

Ácido cítrico  $\geq 99.5\%$  de Panreac

### 2.2.1 Reactor hidrotermal

El reactor hidrotermal que se ha usado para el tratamiento de los fotocatalizadores HT (Figura 2), ha sido diseñado por los técnicos del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla y fue fabricado en una empresa local. Consta de un vaso de teflón que se introduce en un cilindro de acero provisto de una rosca para el cierre hermético con la tapa de acero del reactor hidrotermal. Se ha estimado que la presión que se genera para un volumen de 150 mL es de unos 198.48 kPa (3).



**Figura 2.** Reactor hidrotermal

## 2.2.2 Caracterización de fotocatalizadores

En esta sección del trabajo, se describen las técnicas y equipos de empleados para la caracterización de los fotocatalizadores.

### 2.2.2.1 Medidas de superficie específica

Se ha utilizado un analizador Micromeritics modelo Gemini III 2375 (Figura 3) para medir el área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) (4, 5) de las muestras de fotocatalizador. Los datos se obtienen de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> líquido (77.35 K). Previamente, se pesan las muestras con exactitud y luego se desgasifican antes de las medidas a 150 °C durante dos horas, bajo vacío en corriente de N<sub>2</sub> seco.



**Figura 3.** Analizador Micromeritics Gemini III 2375

### 2.2.2.2 Difracción de rayos X (DRX) de polvo

La caracterización estructural de todas las muestras se ha realizado por la técnica de difracción de rayos X de muestras de polvo de fotocatalizador (6, 7). Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro Siemens modelo D-501, empleando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con filtro de Ni y monocromador de grafito. En todos los casos los difractogramas se realizaron haciendo un barrido de forma continua entre los ángulos  $2\theta$ ,  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , con toma de datos cada  $0.05^\circ$  y con un tiempo de permanencia en cada ángulo de un segundo. Por otra parte, los DRX con temperatura programada se llevaron a cabo en un difractómetro de la casa Philips modelo X'Pert Pro equipado con una cámara de calentamiento Anton Parr HTK 1200. El programa fue de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  registrando los difractogramas cada  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  con un intervalo angular que va desde  $20^\circ$  a  $40^\circ$ , con  $0.05^\circ$  de paso por segundo. La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se llevó a cabo mediante las fichas JCPDS (*Joint Comitee for Powder Diffraction Standard Data Cards*). El tamaño de cristal de las muestras se puede estudiar gracias a que la anchura del pico, tomada a la mitad de la altura del mismo, disminuye al aumentar el tamaño del cristal. Los picos se ajustaron a una función Voigt y se aplicó la ecuación de Scherrer:

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

donde  $L$  es el ancho de pico a la mitad de la altura,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación de rayos X,  $0.15406 \text{ nm}$ , y  $\theta$  el ángulo de difracción.

### 2.2.2.3 Espectrofotometría UV/Vis: energía de separación de bandas

Los espectros de reflectancia difusa fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5 equipado con una esfera integradora y usando Poli-Tetra-Flúor-Etileno (PTFE, Teflón) como referencia. PTFE es una sustancia de referencia muy importante para los estudios de reflectancia debido a sus propiedades fisicoquímicas y a su alta reflectancia para cualquier ángulo de incidencia de la radiación que le impacta. Las medidas de reflectancia difusa se han expresado mediante la función de Kubelka-Munk ( $F(R_{\infty})$ ) (8-10), que relaciona el porcentaje de reflectancia del material ( $R$ ), con los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) y de dispersión ( $s$ ):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (2.2)$$

A partir de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk (11, 12), se ha calculado el ancho de la banda de energías prohibidas (*band gap*) de todas las muestras mediante el método descrito por Tandon y Gupta para transiciones indirectas (13), por representación de la función  $(F(R) \cdot E)^{1/2}$  vs  $E$  ( $h\nu$ , energía de la radiación). La extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada nula da una estimación del valor del ancho de la banda de energía prohibida.

### 2.2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para el estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un microscopio Philips CM200. El microscopio está equipado con una entrada en el receptáculo superior y un sistema de bombeo de iones que trabaja con un voltaje de aceleración de 200 kV y que tiene una resolución estructural nominal de 0.21 nm. La preparación de los polvos de fotocatalizador para la observación consistió en la dispersión en etanol por ultrasonido, su deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película

delgada de grafito que se deja secar a 323 K durante 5 minutos. Se observa la microestructura de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros (14-16).

### **2.2.2.5 Espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)**

El equipo utilizado para estudiar la interacción de las moléculas de fenol y de 2,4-D con la superficie de los fotocatalizadores fue de la marca UNICAM, modelo RS/1 en la región 1000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  fundamentalmente. La resolución ha sido de 2  $\text{cm}^{-1}$  y la velocidad de movimiento de los espejos de 10 y 6.2 kHz. Por otro lado se ha utilizado en el caso de la bentazona, un espectrofotómetro FT-IR Thermo modelo Nicolet iS10 entre 1000 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las disoluciones de fotocatalizadores se mantienen en oscuridad y agitación a un pH determinado durante 24 horas para impregnarlas con los contaminantes en estudio. Los fotocatalizadores, después se recuperan por filtración y se dejan secar a temperatura ambiente. Posteriormente, se colocan entre dos ventanas de  $\text{CaF}_2$  para la obtención de los espectros de transmisión en el infrarrojo. El espectro del agua se sustrae de todos los espectros y, a efectos comparativos, se toma en las mismas condiciones el espectro de transmisión de la sustancia pura como referencia.

## **2.3 Técnicas analíticas**

### **2.3.1 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-UV)**

La concentración de cada uno de los contaminantes estudiados durante su degradación por fotocatálisis a escala de laboratorio y en Planta Solar ha sido seguida mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de Ultravioleta-Visible de la casa comercial VARIAN (Figura 4). Se disponen de dos módulos de detección: El modelo 9050 con longitud de onda seleccionable entre 190-400 nm que permanece fija durante los análisis y el modelo *ProStar Diode Array* que permite hacer espectros UV-Vis a medida que se está

ejecutando el análisis cromatográfico. Cada uno de estos módulos de detección, están, respectivamente, conectados a sendas bombas: Varian modelo 9010 (ternaria) y ProStar (monaria). El control y la adquisición de datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el software Star Work-Station. La columna cromatográfica utilizada para la separación de todos los compuestos es una columna de fase reversa C18 (marca Supelco, modelo DISCOVERY con dimensiones 25 cm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno, y con un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ ). Las condiciones óptimas de detección así como la fase móvil empleada es específica para cada contaminante dependiendo de las características del mismo.

En la Tabla 2 se resumen las condiciones correspondientes al método de detección para cada uno de los contaminantes estudiados en esta Tesis Doctoral. El flujo de la bomba es de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para los estudios de fotodegradación del 2,4-D y de la bentazona; y de 0.8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para los del fenol. El volumen cargado desde la microjeringa ha sido siempre igual a 50  $\mu\text{L}$ , trabajando en condiciones de exceso de volumen con respecto al *loop* del puerto de inyección. El volumen inyectado en columna ha sido de 20  $\mu\text{L}$  para el modelo de bomba ProStar y de 10  $\mu\text{L}$  para el modelo de bomba 9010.

**Tabla 2.** Fases móviles y longitudes de ondas utilizadas

Contaminante	Fase móvil (%)	$\lambda$ (nm)
2,4-D	Metanol/Reguladora de pH ácido fosfórico pH 2.3 (70/30)	214
Bentazona	Acetonitrilo/Acido fosfórico 0.1% (v/v, 50/50)	225
Fenol	Acetonitrilo/Agua (v/v, 20/80)	270
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acetonitrilo/Agua (v/v, 20/80)	210

Los productos químicos usados para la preparación de las diferentes fases móviles son:

Acetonitrilo  $\geq 99.9\%$  de Panreac

Metanol  $\geq 99.9\%$  de Panreac

Ácido forforico  $\geq 85\%$  de Sigma Aldrich

Dihidrogenofosfato de Potasio  $\geq 99.5\%$  de Panreac

Agua ultrapura (Milli-Q)



**Figura 4.** *Cromatógrafos de Líquidos de Alta Resolución*

### **2.3.2 Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS)**

La identificación de los intermedios fue llevada a cabo mediante una Cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS)

modelo Varian que consiste en una bomba de gradiente binaria 212-LC acoplada a un Autosampler de HPLC modelo Prostar 410 y a un sistema Triple cuadrupolo 320-MS LC/MS/MS, equipado con un sistema de ionización electrospray (ESI). El sistema y los analisis de datos están controlados mediante un programa informatico MS Varian LC/MS version 6.9 SP1. La ionización dentro el ESI fue llevada a cabo utilizando nitrógeno como nebulizador y gases secos. La calefacción y desolvatación de los iones se hicieron a temperaturas a 60°C y 300°C, respectivamente, para la optimización de la bomba de inyecciones para MS/MS. Las presiones de los gases para secar y nebulizar se fijaron a 30 psi y 65 psi, respectivamente. El voltaje capilar se fijó a -3 kV en el modo negativo (ESI-). El voltaje de blindaje (de protección) se mantuvo a 600V (ESI-) y la tensión de cono fue de 90 kV. La disociación inducida por colisión (CID) se llevó a cabo con Argón como gas de colisión a una presión fija de 1.94 kPa. La columna era la mismo que la utilizada para LC-DAD. La fase móvil consistió en agua (que contiene una mezcla 0.2% de ácido fórmico y formiato amónico 5 mM, pH 2.6) / metanol (70:30) (v/v), durante 13 minutos, luego se cambió a 50:50 (v/v). El volumen de inyección fue de 10  $\mu\text{L}$ , y la tasa de flujo fue de 200  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La columna utilizada fue un modelo Pursuit Varian UPS 2.4 C18 (5 cm x 2.0 mm ID, tamaño de partícula de 2.4  $\mu\text{m}$ ).

### **2.3.3 Determinacion del tamaño de agregados**

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

### 2.3.4 Cromatografía iónica

Se ha utilizado la cromatografía iónica para evaluar el grado de mineralización de las muestras tratadas mediante fotocátalisis, tanto a escala de laboratorio como de Planta Piloto Solar, a través de la medida de los iones inorgánicos que aparecen como consecuencia de la liberación de los heteroátomos presentes en la molécula del contaminante. Los iones investigados fueron:  $\text{Cl}^-$  para el seguimiento de la fotodegradación del 2,4-D; y  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  durante la de la bentazona. También se ha medido con esta técnica, los aniones y cationes contenidos en el agua real que hemos usado a escala de Planta Piloto Solar.

El Cromatógrafo iónico empleado para la detección de iones es un DIONEX modelo LC25 formado una bomba de gradiente GP50 y un detector de conductividad ED50 (Figura 5). Se ha utilizado una columna cromatográfica de la marca DIONEX modelo Ionpac AG11-HC (4 x 250 mm) y CS12A (4 x 250 mm) para medir aniones y cationes, respectivamente. La fase móvil empleada en los equipos de cromatografía iónica consiste en una disolución acuosa de NaOH 60 mM y de agua ultrapura Milli-Q en proporción 40%-60%, con una corriente de supresión de 95 mA, para medir los aniones. En cuanto a la fase móvil empleada para los cationes contiene 100% de ácido metanosulfónico 20 mM con una corriente de supresión de 59 mA.

La adquisición de los datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el programa Chromeleon. En todos los casos, el flujo ha sido  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  y se ha aplicado la modalidad de la supresión iónica mediante el módulo de supresión modelo ASRS 300 4 mm para los aniones y CSRS-ULTRA II 4 mm para los cationes. A continuación, se describen los productos químicos necesarios para los análisis mediante cromatografía iónica

Hidróxido de sodio 50% J.T. Baker

Carbonato de sodio 99.8% Panreac

Ácido metanosulfónico  $\geq 99.0\%$  Fluka

Cloruro de sodio 99.5% Panreac

Sulfato de sodio 99% Fluka

Nitrato de sodio 99% Fluka



**Figura 5.** Cromatógrafo Iónico Dionex

### **2.3.5 Analizador del carbono orgánico total (TOC)**

Se ha utilizado un equipo Shimadzu modelo TOC-V<sub>SCN</sub> para realizar los análisis de cuantificación de la materia orgánica (Carbono Orgánico Total) presente en una muestra a lo largo de su fotodegradación (Figura 6). Consta de un detector IR conectado a un registrador y analizador automático para medir el carbono mediante una combustión catalítica a 680°C utilizando un catalizador de Pt soportado en alumina.



**Figura 6.** Analizador de carbono orgánico total (Shimadzu TOC-V<sub>SCN</sub>)

### **2.3.6 Eliminación del peróxido de hidrógeno mediante el método de adición de Catalasa**

La presencia del agua oxigenada en las muestras tratadas por fotocatalisis heterogénea puede interferir en los estudios de toxicidad aumentando el porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de las bacterias. Por tanto, se ha aplicado el método de adición de la catalasa para su eliminación del medio. La catalasa usada en este método es la catalasa de hígado de bovino, de 2300 unidades·mg<sup>-1</sup> de la casa Sigma Aldrich. Se sabe que una unidad de catalasa descompone 1.0 μmol de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y a 25° C. La catalasa es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto, como el citoplasma de las células. La catalasa convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular (17). Para proceder con el método, previamente se ha seguido, mediante HPLC, el contenido en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanente durante el tratamiento fotocatalítico. Luego se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 100 ppm. En primer lugar se ajusta el pH de las muestras a un valor aproximado de 7, debido a que la catalasa se inactiva a valores de pH superiores a 8 e inferiores a 5. Según la cantidad de peróxido de hidrogeno

remanente en cada muestra, se añade un exceso de catalasa sobre la cantidad estequiométrica correspondiente para eliminar el peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se espera durante unos 15 min para asegurar que todo el peróxido ya está transformado en agua y oxígeno. Finalmente, se comprobó que la adición de la catalasa no interfiere en el TOC de las muestras. En efecto el valor obtenido para el TOC en las muestras antes y después de añadirle la pequeña cantidad de catalasa permanece invariable.

## **2.4 Ensayos de toxicidad**

### **2.4.1 Microtox *Vibrio fischeri***

*Vibrio fischeri* es una bacteria marina gram negativa, anaerobia facultativa, cuya característica más representativa es la bioluminiscencia. La bioluminiscencia de *Vibrio fischeri* está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular, por tanto la presencia de contaminantes disminuye la respiración celular, alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando así el nivel de emisión de luminiscencia. Este ensayo, basado en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina, permite evaluar la toxicidad de muestras contaminadas. La toxicidad se expresa como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (EC50) (18) para contaminantes puros, y como porcentaje de inhibición de la emisión de luz para el análisis de aguas residuales.

#### **2.4.1.1 Reactivos, material y instrumentación**

Las suspensiones de bacterias *Vibrio Fischeri* utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales que pueden conservarse en un congelador a -18°C. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución estando dispuestas para su utilización en el ensayo.

En este trabajo de investigación se han empleado “kits” comercialmente conocidos BioTiox™Kit de la casa ABOATOX (referencia: BO1243-500), que incluye la solución reconstituyente de sal de NaCl 2% y de 20%. El Luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es un OPTOCOMP I de mGm Instruments (Figura 6), que dispone de un contador ultra rápido de fotones, con un rango espectral de 300 a 600 nm. La señal detectada es registrada bien como unidades relativas de luz (RLU) o bien como porcentaje de inhibición (%I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. Un termoblock BEROTZA mantiene la temperatura de las suspensiones bacterianas a 15° C durante el ensayo (Figura 7).

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



**Figura 7.** Luminómetro optocomp I y Thermoblock Bertoza

#### 2.4.1.2 Procedimiento

EL procedimiento de este ensayo esta basado en la norma internacional UNE\_EN\_ISO 11348-3. El pH de las muestras debe estar entre 6 y 8.5 pero preferentemente debe ser ajustado a  $7.0 \pm 0.2$  como norma general. Para ello se utilizo ácido clorhídrico o hidróxido de sodio teniendo cuenta no diluir las muestras. Luego se ha seguido el protocolo siguiente:

1. Encendemos el thermoblock hasta que haya alcanzado la temperatura de 15 °C.
2. En cada tubo, pipeteamos 900  $\mu$ L de cada muestra más 100  $\mu$ L de NaCl 20% para ajustar la salinidad de las muestras final al 2% tras lo cual dejamos atemperar en el thermoblock durante una hora.
3. 30 minutos antes de finalizar la incubación de las muestras, la solución con bacterias liofilizadas al 2% de NaCl se atempera durante 15 min en la nevera. Después se llevan al thermoblock donde se mantienen a la temperatura del bloque durante otros 15 minutos.
4. Ahora empezamos el Protocolo 1 con la medida del número de bacterias inicial mediante el Luminómetro en unidades de RLU. El número de bacterias inicial debe estar alrededor de 10000 RLU.
5. Tras finalizar la incubación, se procede a pipetear 100  $\mu$ L de las bacterias en las muestras de control y en cada uno de los replicados de las muestras problemas. Se realizarán 2 réplicas para cada muestra problema. A continuación, se mide en el luminómetro cada uno de los tubos, el control y los replicados. La luminiscencia debe estar entorno a un valor de 8000 RLU para todos los tubos.
6. Posteriormente, se pipetea 100  $\mu$ L de NaCl al 2% en los blancos.
7. Tras esto procedemos a pipetear 100  $\mu$ L de sal al 2% en cada una de las muestras de control y en los blancos y 100  $\mu$ L de muestra problema con el contaminante en los replicados, con una cadencia de 10 segundos entre tubos. Con otro cronometro se cuentan 15 min desde que se pipeta el primer control.

8. Medir la luminiscencia de los controles a 4 minutos que tiene que ser parecida a la de 15 minutos.
9. Ahora empezamos el protocolo 2 de medida del porcentaje de inhibición cuando hayan pasado ya los 15 minutos, en cada tubo con la misma cadencia de 10 segundos. EL programa *OPTOCOMP* nos dará directamente el porcentaje de inhibición y el coeficiente de variación en los blancos, controles y cada una de las replicas de las muestra problema.

## **2.4.2 *Lemna minor***

### **2.4.2.1 Fundamentos**

La especie *Lemna minor* o lenteja de agua (Figura 8) se utiliza como organismo modelo representativo de las plantas acuáticas superiores. Las lentejas de agua son angiospermas monocotiledóneas flotantes, autónomas y pertenece a las *Arales* dentro de la subclase *Aridae*. Las lentejas de agua son plantas superiores de crecimiento rápido, y representan una fuente alimenticia para las aves acuáticas, peces y pequeños animales, sirviendo también de soporte físico para el desarrollo de gran variedad de pequeños invertebrados. Las lentejas de aguas pueden verse dañadas por la acción de determinados constituyentes del agua y por efluentes. La inhibición del crecimiento resultante se calcula a partir de los parámetros observados (número de frondas, superficie de las frondas, clorofila, peso seco, etc.) mediante diferentes métodos de cálculo definidos.

La determinación de los valores de concentración efectiva (CE) permite realizar una evaluación de los efectos tóxicos de los constituyentes presentes en el agua (por ejemplo, productos químicos productos farmacéuticos, etc.).

Para realizar el ensayo es necesario la preparación de un medio de cultivo donde previamente se irá aclimatando la lenteja de agua durante dos

semanas antes de realizar el ensayo, además este medio será necesario para el posterior análisis de toxicidad. El medio de cultivo utilizado está compuesto por una serie de soluciones como se muestra en la *Tabla 3*.

**Tabla 3.** *Composición de los nutrientes utilizados para las medidas de toxicidad.*

Solución	Concentración de la solución stock	Elemento final	Concentración
<b>A:</b>			
NaNO <sub>3</sub>	25.5 g/L	N	42.0 mg/L
		Na	110.0 mg/L
NaHCO <sub>3</sub>	15.0 g/L	C	21.4 mg/L
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.04 g/L	K	4.69 mg/L
		P	1.86 mg/L
<b>B:</b>			
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.41 g/L	Ca	12.0 mg/L
MgCl <sub>2</sub>	5.7 g/L	Mg	29.0 mg/L
FeCl <sub>3</sub>	0.096 g/L	Fe	0.33 mg/L
Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	0.3 g/L		

Solución	Concentración de la solución stock	Elemento final	Concentración
MnCl <sub>2</sub>	0.264 g/L	Mn	1.15 mg/L
<b>C:</b>			
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	14.7 g/L	S	19.1 mg/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.186 g/L	B	325 µg/L
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.26 mg/L	Mo	28.8 µg/L
ZnCl <sub>2</sub>	3.27 mg/L	Zn	15.7 µg/L
CoCl <sub>2</sub>	0.78 mg/L	Co	3.54 µg/L
CuCl <sub>2</sub>	0.009 mg/L	Cu	0.04 µg/L

Con el fin de prolongar la vida de las soluciones, se tratan en autoclave a 121°C durante 20 minutos o, de forma alternativa, se lleva a cabo una filtración esterilizante (0.2 µm). La filtración estéril está muy recomendada para la solución B. El pH debería ser ajustado a  $5.5 \pm 0.2$  con NaOH o HCl.

El cultivo que va a utilizarse para los ensayos de toxicidad se inicia de 7 a 10 días antes del ensayo, empleando el medio de ensayo y las condiciones de ensayo.

Es conveniente que cada recipiente de ensayo contenga entre 10 y 16 frondas (2 ó 3 frondas por colonia) que satisfagan las condiciones de cultivo. El número de frondas y de colonias debería ser el mismo en cada recipiente.

La temperatura de los recipientes de ensayo deberían ser de  $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura se mantendrá a lo largo de todo el ensayo con una desviación admitida inferior a  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  en todos los recipientes. Se efectúan las medidas al menos en los cuatro momentos en que se llevan a cabo las observaciones.

Debería utilizarse una iluminación fluorescente continua blanca fría o caliente. Se mide la radiación fotosintéticamente activa (RFA) mediante un captador esférico. Es conveniente que la radiación este entre 2150 lux a 4300 lux o entre  $85\text{ }\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $135\text{ }\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (400 nm a 700 nm) al nivel del agua en los recipientes de ensayo.

#### **2.4.2.2 Análisis de la toxicidad**

Para la evaluación de un tratamiento se recomienda utilizar al menos 2 tipos de organismo. EL *Lemna minor toxicity test* (19) fue utilizado como segundo método para evaluar la eficiencia de los tratamientos fotocatalíticos de las muestras contaminadas por las herbicidas 2,4-D y bentazona. En todas las pruebas hemos empezado con  $13 \pm 2$  frondes en las placas Petri, el cuál es el número de frondes recomendado por dicho test. Las placas Petri con 10 mL de disolución a analizar (pH 7.5–8) fueron colocadas bajo radiación visible utilizando un fluorescente de 18 W (situado aproximadamente a 25 cm de altura) durante  $96 \pm 2$  h en una campana a temperatura ambiente de  $23 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .. Para cada muestra se ha utilizado 4 replicados y un control sin contaminante. A cada muestra de 50 ml se le añadieron 15 gotas de una solución concentrada de nutrientes. La tasa de crecimiento se calcula conforme la ecuación siguiente:

$$r = \frac{\ln x_{t_2} - \ln x_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (2.3)$$

Donde:

$r$  es la tasa de crecimiento diaria.

$x_{t_1}$  es el valor del parámetro de observación en el día  $t_1$

$x_{t_2}$  es el valor del parámetro de observación en el día  $t_2$

$t_2 - t_1$  es el período de tiempo entre  $x_{t_1}$  y  $x_{t_2}$  en días.

Por último el porcentaje de inhibición de la tasa de crecimiento para cada concentración de ensayo conforme a la siguiente ecuación:

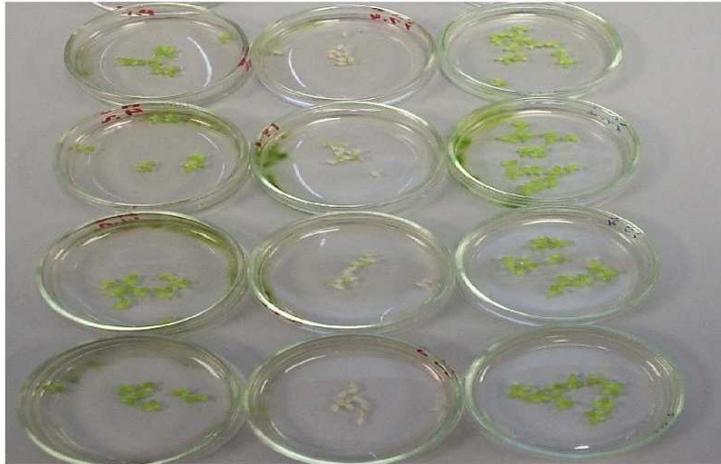
$$i_r = \frac{r_c - r_t}{r_c} \times 100 \quad (2.4)$$

Donde:

$i_r$  es la inhibición de la tasa de crecimiento medio específico, en porcentaje, %.

$r_c$  es la tasa de crecimiento medio específico del control, en  $d^{-1}$ .

$r_t$  es la tasa de crecimiento medio específico del contaminante o tratamiento, en  $d^{-1}$ .



**Figura 8.** Placas petri conteniendo las lentejas de agua (*Lemna minor*)

## 2.5 Reactores

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 usado a escala de laboratorio; y un fotorreactor montado sobre una Planta Piloto Solar con colectores cilindro-parabólicos (CPC). A continuación, se describen los dos tipos de fotorreactores con más detalle.

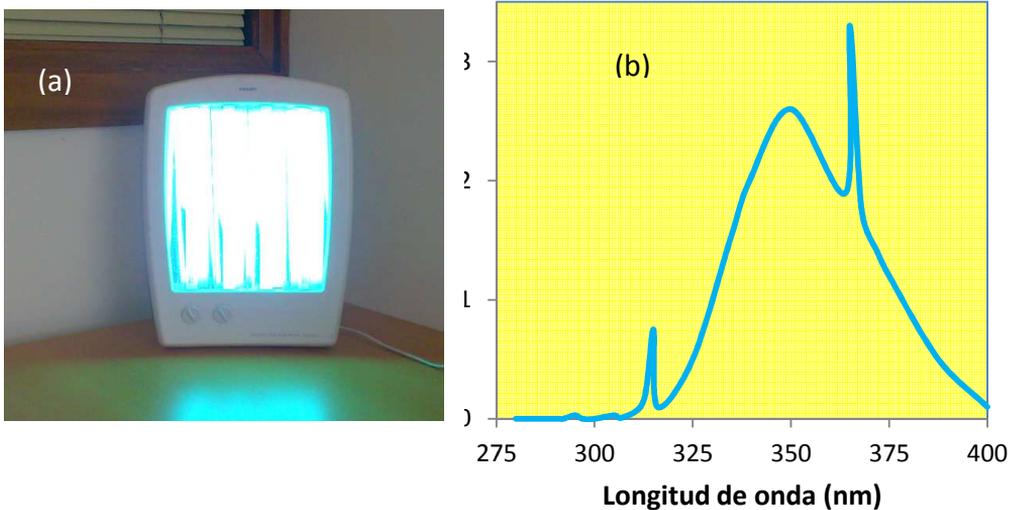
### 2.5.1 A escala Laboratorio

A escala de laboratorio, se ha utilizado un fotorreactor de vidrio PYREX de 250 mL que se muestra en la Figura 8. La iluminación se ha realizado mediante un sistema de lámparas marca Philips modelo SOLARIUM HB175. El sistema está equipado con 4 tubos fluorescentes CLEO de 15 W cada uno (Figura 9a). El espectro de irradiancia de la lámpara se muestra en la Figura 9b. Como se puede ver, emite entre 300 y 400 nm con un máximo en 365 nm correspondiente a mas o menos  $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En la parte trasera del reactor se coloca un reflector diédrico equidistante con el fotorreactor y el sistema de

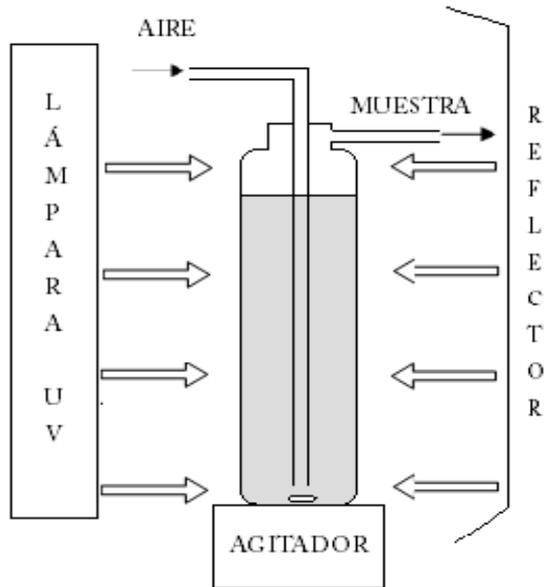
lámparas. Dicho colector garantiza un mayor aprovechamiento de los fotones reflejados y asegura un más que probable aumento de la eficiencia cuántica de la radiación (Figura 10).



**Figura 9.** Reactor fotocatalítica



**Figura 9.** (a) Sistema de Lámparas Philips SOLARIUM HB 175 y (b) Espectro de irradiancia de una de las 4 lámparas CLEO que el sistema incorpora.



**Figura 10.** Esquema del reactor fotocatalítico

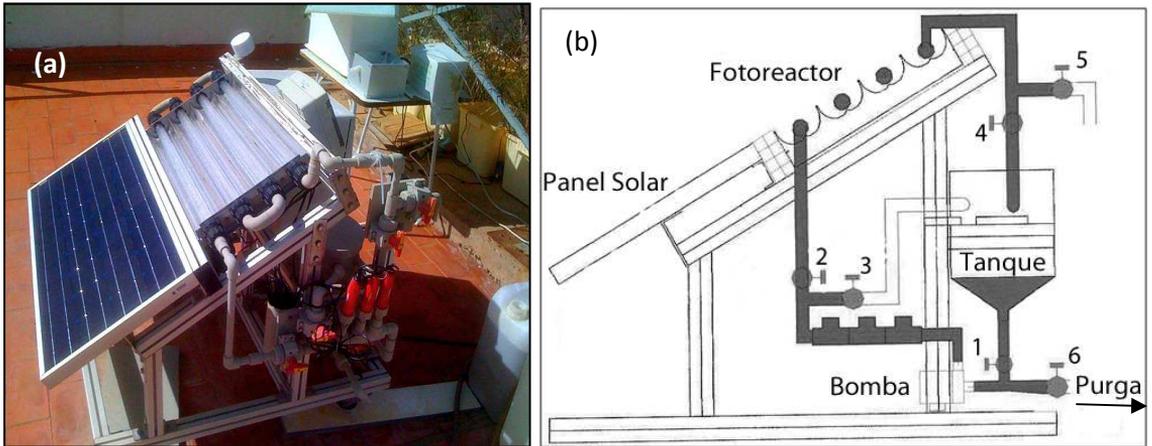
### 2.5.2 A escala de Planta Piloto Solar

La Planta Piloto Solar utilizada en este trabajo de Tesis Doctoral es un SOLARDETOX® ACADUS-2010/0.25 (Figura 11). La planta dispone de un fotorreactor de  $0.25 \text{ m}^2$  conformado por 4 tubos de borosilicato de 32 mm de diámetro, 1.4 mm de espesor y 750 mm de largo con sus respectivos espejos de CPC de aluminio anodizado. El fotorreactor está ubicado con la inclinación coincidente con la latitud geográfica del lugar con objeto de que reciba un máximo de incidencia de rayos perpendiculares. En nuestro caso la planta está inclinada unos  $28^\circ$  con respecto a la horizontal, y orientada al sur. Aunque la geometría del fotorreactor induciría a pensar en un modelo de flujo tipo flujo en pistón, el hecho de la continua recirculación lo convierte en Fotorreactor Discontinuo de Mezcla Completa. El parámetro a valorar en los experimentos realizados a esta escala sería el tiempo de permanencia en el

fotorreactor solar. Como este tiempo depende de los períodos de insolación, el parámetro es mejor transformarlo en Energía Radiante Acumulada.

Los 4 tubos están conectados en serie mediante codos y en flujo paralelo. El volumen irradiado es de 1.8L. EL rango de volumen de trabajo varía de 4 a 6 L. El líquido a tratar se aloja en un tanque de polipropileno (PP) de 7 L que actúa como tanque agitado continuo. La Planta de 5 L (nuestro volumen de trabajo) presenta una bomba impulsora de arrastre electromagnético PANWORLD 5PX-D conectada a 12V DC y 7.5 W con un caudal máximo de 480 L·h<sup>-1</sup> y un caudal de trabajo entre 300 y 400L·h<sup>-1</sup>. Todas las tuberías, codos y válvulas son también de PP. Asimismo, la planta dispone de electrodos de medición de pH, de oxígeno disuelto y de potencial redox. Consta de un radiómetro UV ACADUS 85-PLS acoplado con la planta y montado a la misma inclinación que el fotorreactor. El radiómetro consta de un sensor ultravioleta montado sobre una pieza de teflón (fotodiodo de Si de espectrometría de precisión, con filtro de banda ancha con pico de medición a 330 nm, y con un rango de respuesta entre 290 y 370 nm). La radiación instantánea UV se mide en unidades de potencia por unidad de superficie (W·m<sup>-2</sup>) y se integra automáticamente por el LS-3200 para indicar la energía total acumulada recibida por la superficie iluminada del fotorreactor (0.25 m<sup>2</sup>) en W·h. La relación entre el tiempo de reacción ( $t$ ), el volumen total del reactor ( $V$ ), el valor promedio del flujo de irradiancia instantánea ( $\bar{\Phi}_{i,UV}$ ), la superficie del colector ( $A$ ) y la energía acumulada  $E(t)$  es la siguiente:

$$E(t) = E(t_0) + \Delta t \cdot \bar{\Phi}_{i,UV} \frac{A}{V} \quad (2.5).$$



**Figura 11.** (a) Fotografía y (b) esquema hidráulico del modulo fotorreactor solar CPC con las válvulas (1, 2, 3, 4, 5 y 6) usado a escala de Planta Piloto Solar.

## 2.6 Procedimientos

### 2.6.1 Estudios de adsorción

Los estudios de adsorción de los contaminantes sobre los fotocatalizadores fueron llevados a cabo en oscuridad y bajo agitación (750 rpm) en un reactor cilíndrico PYREX. En todos los estudios de adsorción se usó una concentración de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de fotocatalizador y concentraciones variables de contaminante. El pH fue ajustado previamente al pH óptimo de degradación fotocatalítica. Se tomaron las correspondientes alícuotas al cabo de 60 min, superior al mínimo requerido para el equilibrio (normalmente establecido para muchos autores en 30 min) (20, 21), y filtradas a través de un filtro de jeringa de  $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ . Las concentraciones de sustrato en el equilibrio se determinan por HPLC en las mismas condiciones que en los estudios de cinética.

## **2.6.2 Estudios de fotoactividad**

### **2.6.2.1 Protocolo de fotodegradación a escala de Laboratorio**

Antes de comenzar el ensayo fotocatalítico se ajusta el pH de la suspensión en presencia del contaminante. Para lo cual se usa un pH-metro CRISON modelo BASIC 20 y disoluciones de hidróxido de sodio ( $\geq 97\%$  Sigma-Aldrich) y ácido sulfúrico (96% Panreac). Previo al comienzo de la reacción de fotocatalisis, dicha suspensión con el pH ajustado se mantiene en oscuridad durante 30 min para garantizar que se consigue la condición de equilibrio de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. La agitación a 750 rpm y el burbujeo de aire suministrado por un compresor capaz de producir un flujo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  se mantienen durante todo el proceso, igual que el pH de la disolución mediante gotas de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio teniendo en cuenta no diluir la disolución en exceso. A cada intervalo de tiempo prefijado se procede a la extracción de alícuotas muestrales y el ensayo se controla, de esta forma, durante toda la fotorreacción. El intervalo de muestreo viene determinado por la concentración inicial de contaminante y la cinética de la fotodegradación. Las muestras se extraen por medio de una jeringa e inmediatamente se filtran con filtros de jeringa Millipore de PTFE de  $0.22 \mu\text{m}$  de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el análisis posterior de las muestras.

### **2.6.2.2 Protocolo de fotodegradación a escala de Planta Piloto Solar**

En los experimentos a escala de Planta Piloto Solar, en primer lugar se ha preparado una disolución de 5 litros del contaminante con el fotocatalizador en un recipiente y luego se añade esta disolución al tanque. Después se pone la mezcla en circulación dentro el sistema del fotorreactor durante 30 minutos para asegurar el óptimo de adsorción sobre el fotocatalizador, al tiempo que los colectores permanecen cubiertos con una plancha plástica. Cuando pasan los 30 min, se retira la cubierta plástica y se toman las muestras a

intervalos de tiempo predeterminado, registrándose el valor de la energía acumulada correspondiente, a ese instante. Todos los experimentos en esta sección de la Tesis Doctoral fueron llevados a cabo al pH natural de la disolución del contaminante con agua real del embalse. Las muestras se extraen por medio de una jeringa, e inmediatamente se filtran con filtros de jeringa Millipore de PTFE 0.22  $\mu\text{m}$  de poro para retirar el fotocatalizador y permitir el análisis posterior de las muestras.

### 2.6.3 Determinación de la sedimentabilidad

En una probeta graduada de capacidad 100 mL de 18 cm de altura y 3.5 cm de diámetro, se vierte una suspensión de 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  del fotocatalizador en agua real del embalse de la Cueva de las Niñas a pH natural. Se van extrayendo muestras de 10 mL a mitad de altura de la superficie libre de la suspensión, y a intervalos de 60 min. Luego se determina la turbidez de las muestras mediante un turbidímetro modelo TB1 de la casa comercial VELP Scientifica (Figura 12).



**Figura 12.** Turbidímetro TB1 de VELP Scientifica

## 2.7 Referencias

1. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío and M. Macías, *Applied Catalysis B: Envir* 100(1-2) (2010) 346-354.
2. A.I. Kontos, A.G. Kontos, Y.S. Raptis and P. Falaras, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2 (2008) 83-85.
3. M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 50-58.
4. S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London (1984).
5. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1930) 309.
6. A. K. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry: Techniques*, Clarendon Press, Oxford (1987).
7. B. Imelik, C. Viedrine (eds), *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press, New York (1994).
8. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik* 12 (1931) 593.
9. P. Mark, *Catal. Rev.* 1 (1967) 207.
10. B. M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Catal. Today* 49 (1999) 441.
11. W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York (1966).
12. G. Kottim, *Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, New York (1969).
13. S. P. Tandon, J. P. Gupta, *Phys. Stat. Sol.* 38 (1970) 363.
14. P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 2<sup>o</sup>Ed., Krieger, New York (1997)
15. J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Material Science*, Macmillan, Cambridge (1974).
16. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford Science Publications, Oxford (1992).

17. Marín Galvín R. "Fisicoquímica del Agua". Madrid, Dias de Santos, 1999.
18. Onorati, F., Mecozzi, M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere*, 54, 79-687.
19. American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005. p. 8–63.
20. E. Kusvuran, A. Samil, O. M. Atanur, O. Erbatur, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 211-216.
21. J. Matos, J. Laine, J. M. Hermann, *Appl. Catal. B: Environ.* 18 (1998) 281-291.

**3 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES**  
**BASADOS EN TiO<sub>2</sub> POR COMBINACIÓN DE LOS**  
**MÉTODOS SOL-GEL E HIDROTERMAL**



### 3 Síntesis de fotocatalizadores basados en $\text{TiO}_2$ por combinación de los métodos sol-gel e hidrotermal

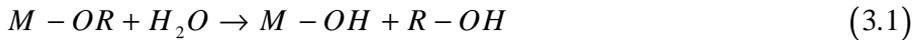
#### 3.1 Introducción

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el fotocatalizador más usado en aplicación fotocatalítica debido a su gran poder de oxidación y su disponibilidad comercial, además de ser no tóxico, el  $\text{TiO}_2$  es muy estable desde un punto de vista fotocatalítico (1). Sin embargo, muchos autores han publicado que la actividad fotocatalítica depende mucho de las propiedades físicas del  $\text{TiO}_2$  tales como la estructura cristalina (2), el tamaño de partícula (3), el área específica superficial (1,4) y de la densidad de grupos hidroxilos entre otros (5). Por tanto, es muy importante preparar  $\text{TiO}_2$  con una buena morfología. Por ello, se han venido desarrollando durante los últimos años, muchos métodos de síntesis basados en el mencionado semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , tales como la deposición química (6), el procedimiento sol-gel (7-13), la microemulsión (14), el hidrotermal (15-19). Dentro de todos ellos, los métodos sol-gel e hidrotermal han sido ampliamente utilizados debido a sus posibles capacidades de controlar las propiedades texturales y superficiales de los óxidos para aplicaciones fotocatalíticas (18,20-22).

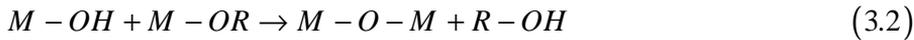
#### 3.2 Método sol-gel

El proceso de síntesis sol-gel está basado en la formación de una red polimérica con enlaces metal-oxo (23,24). En general se utilizan dos vías de síntesis, dependiendo de los precursores: el empleo de sales metálicas o el uso de alcóxidos metálicos. En el último caso, la hidrólisis y condensación de los precursores, que forman el gel del óxido metálico, se puede describir a través de las ecuaciones químicas siguientes:

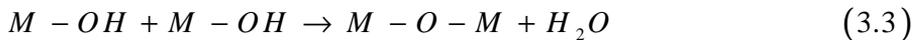
Hidrólisis del precursor para formar el grupo reactivo M-OH



Y condensación para formar el polímero metal-oxo



o



donde M= Ti, Si, Zr, Al, etc. y R es el grupo alquilo  $C_xH_{2x+1}$ .

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

Para un mejor control de la microestructura durante la evolución del proceso, es muy importante separar las etapas de hidrólisis y de condensación (24). Para alcanzar este objetivo, se suele incorporar aditivos con grupos carboxílicos-carboxilatos (25-30) o  $\beta$ -dicetonatos (31,32), que provocan la formación de complejos con el metal, y originan una hidrólisis más lenta. El empleo de estos ligantes en vez de los alcóxidos constituye una excelente alternativa. También se puede usar una catálisis ácido-base para separar la hidrólisis y la condensación (33). En efecto, la catálisis ácida aumenta la velocidad de hidrólisis y por tanto la formación de los cristales.

Como regla general para este proceso de síntesis en dos etapas en relación con las velocidades de hidrólisis y de condensación se tiene:

- Una hidrólisis y una condensación lentas, normalmente, derivan en soles estables y con una distribución de tamaños de agregados de partículas unimodal, que principalmente nuclean y crecen por procesos moleculares continuos.
- Una hidrólisis rápida y una condensación lenta podrían dar lugar a la formación rápida de partículas (a través de etapas rápidas de nucleación y crecimiento) y subsiguiente (aunque limitada) aglomeración, formando soles poliméricos, es decir, sistemas particulados constituidos por agregados poco densos o *clústeres* y caracterizados por pequeñas dimensiones fractales.
- Una hidrólisis y una condensación rápidas llevan a la formación de un gel de forma instantánea, debido a la rápida nucleación, crecimiento y aglomeración.
- Una hidrólisis lenta y condensación rápida conducen a una precipitación controlada.

Se debe destacar que son muchos los factores que afectan a la velocidad de hidrólisis y condensación, entre ellos podemos citar: La reactividad del alcóxido metálico usado como precursor, el pH del medio, la relación agua/alcóxido (34, 35), la temperatura, la naturaleza del disolvente y cualquier otra sustancia que participe en la síntesis como por ejemplo ácidos (36-41). Por ejemplo, en el caso de un alcóxido de silicio, los valores de pH bajos conducen a una hidrólisis rápida y una condensación lenta lo que implica la formación de un gel tridimensional. Los valores de pH básicos conducen a una hidrólisis lenta y a una condensación rápida dando lugar a una suspensión de las partículas y, en muchos casos, a que dicha suspensión tenga una distribución de tamaño de partícula unimodal (42).

El uso de grupos alcóxidos voluminosos y ramificados tales como los isopropóxidos pueden reducir las velocidades de hidrólisis y condensación a favor de la formación de pequeños *clústeres* coloidales conduciendo a un tamaño de partícula más uniforme (24). Esta disminución se debe a que la carga parcial del átomo metálico disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica (43-48).

Existen diferentes alcóxidos precursores de la síntesis del dióxido de titanio, entre éstos, los más utilizados son:  $Ti(OEt)_4$  (49),  $Ti(O-iPr)_4$  (50-52), y  $Ti(O-nBu)_4$  (53-55). En general, la reactividad química de un alcóxido metálico disminuye cuando su complejidad molecular aumenta, por tanto, el  $Ti(O-nBu)_4$  se usa con frecuencia para obtener un  $TiO_2$  en multi-capas.

La relación inicial agua/alcóxido es determinante para el tamaño final de partícula. En general, el contenido de agua parece ser directamente proporcional al tamaño de partícula. En el caso de los alcóxidos de titanio solo son necesarias 4 moléculas de agua por molécula de alcóxido para completar la hidrólisis. A cantidades mucho menores que el valor estequiométrico, la hidrólisis es lenta con respecto a la condensación y el exceso del alcóxido en el disolvente favorece el desarrollo de cadenas Ti-O-Ti a través de alcoxolación, obteniéndose tamaños promedios de partículas grandes. Cuando la proporción agua/alcóxido es mayor pero está por debajo del valor estequiométrico, se favorece la completa hidrólisis en contra de la alcoxolación e incluso tampoco se producen las cadenas Ti-O-Ti por oxolación, generándose tamaños promedio de partículas menores. Un aumento del contenido de agua hacia valores cercanos al estequiométrico origina un exceso localizado de agua que favorece la coordinación  $Ti(OH)_4$  lo que favorece la aparición de especies más reactivas y que pueden contribuir a la formación de nuevas cadenas Ti-O-Ti lo que conduce a tamaños promedio de partículas mayores.

El progreso de la hidrólisis y de la condensación es afectado también por la presencia de catalizadores o inhibidores tales como ácidos inorgánicos o ligandos complejantes. Los ácidos, ayudan a dispersar el coloide que se está formando por acción electrostática (56). Esto está fundamentado en que el valor del pH para el punto cero de carga del  $TiO_2$  se encuentra entre 5 - 7 (33). En consecuencia, la densidad de carga superficial de las partículas (protonación de los grupos alcóxidos) en un medio ácido ayuda a mantener a las partículas en suspensión por sus continuas inter-repulsiones electrostáticas,

lo que, lógicamente, inhibe la condensación (47). Por otra parte, si se añadiese un ácido durante la condensación, las partículas de  $\text{TiO}_2$  se podrían re-disolver y recristalizar dentro de la fase anatasa o rutilo en función de la temperatura (38, 40).

Normalmente los precipitados obtenidos por sol-gel son amorfos y requieren de un tratamiento térmico posterior que induzca a la cristalización. El proceso de calcinación frecuentemente produce la aglomeración de las partículas y el crecimiento de grano y podría inducir la transformación de fase. El tratamiento hidrotermal se presenta como una alternativa a la calcinación produciendo la cristalización en condiciones suaves.

### **3.3 Método hidrotermal**

Como tecnología a baja temperatura, el método hidrotermal es respetuoso con el medioambiente en el sentido de que la reacción tiene lugar en medio acuoso cerrado utilizando el agua como medio de reacción (57-59), permitiendo que algunos reactivos puedan ser recuperados y reutilizados después de enfriarlos (60). Esta técnica tiene lugar, en general, a temperatura y/o presión controlada en un autoclave (un sistema cerrado con una presión superior a 0.1 MPa). Se opera a temperaturas por encima de la temperatura de ebullición del agua (100-300°C) para autogenerar una presión de vapor en condiciones de saturación (58, 61).

En el tratamiento hidrotermal, la fase, el tamaño, la morfología de partícula y la cristalinidad pueden ser fácilmente controlados, a través del control de una serie de factores, que constituyen las condiciones hidrotermales. Entre estos factores se destaca el pH, la temperatura, la presión, el tiempo de envejecimiento, la concentración de las sustancias empleadas, la naturaleza del disolvente y de cualquier otro aditivo (60, 62, 63). Las altas superficies específicas, los pequeños tamaños de cristal y la mayor estabilidad de las partículas obtenidas por este método en comparación a las obtenidas por otros procedimientos de síntesis (57, 64, 65), las hacen atractivas en la

producción de cerámicos mediante compactación y posterior sinterización. Además, el método hidrotermal ha sido ampliamente aplicado en la síntesis de zeolitas (66).

Durante el proceso, la cantidad de agua determina el grado de cristalización (67). Por ejemplo, para una relación molar agua/alcóxido menor que 10, la cristalización requerirá períodos de envejecimiento mayores a un día, o bien, temperatura mayores que 80°C (38). Sin embargo, para altas relaciones agua/alcóxido, por ejemplo, mayores que 30, o bien para sistemas tratados a temperaturas mayores que 180°C, el tiempo de envejecimiento no produce efectos significativos sobre el tamaño de los cristales. Las impurezas en el producto resultante también disminuyen cuando aumenta la temperatura de envejecimiento.

Los materiales obtenidos por tratamiento hidrotermal suelen presentar mayor estabilidad frente a la transformación de fase cristalina y el crecimiento del cristal (67-69). Se cree que los factores que pueden contribuir a dicha estabilidad son: El pequeño tamaño de partícula (70-72), la mayor pureza en algunos casos (73, 74), la mejor cristalinidad y el menor grado de aglomeración de las partículas (75-80). La calcinación provoca mayor aglomeración de las partículas que el tratamiento hidrotermal. Existe un tamaño crítico de anatasa para que comience a aparecer la fase rutilo (38). Este tamaño crítico de anatasa se desplaza a mayores temperaturas de calcinación cuando la muestra ha sido obtenida por tratamiento hidrotermal.

Por otra parte, el tratamiento hidrotermal, debido a su versatilidad, se presenta como una buena alternativa para obtener cristales de rutilo (81-84) con morfología controlada, de pequeño tamaño de cristal y de alta superficie. Ya que, aunque puede ser obtenido por un tratamiento térmico convencional, las altas temperaturas darían lugar a una fase rutilo con un alto tamaño de cristal y por tanto, baja área específica superficial (85). Algunos autores sostienen que la fase rutilo no podría ser obtenida por tratamiento hidrotermal a temperaturas inferiores de 240°C sin la adición de ácidos (39, 86, 87). Los

ácidos provocan una disminución de la energía de activación para la formación de la fase brookita y anatasa (62).

En la literatura se ha prestado especial atención a la síntesis hidrotermal de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, en especial al tratamiento hidrotermal de geles amorfos  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (38, 86, 88-91) en presencia de agua destilada o de diferentes sustancias, tales como hidróxidos, cloruros o fluoruros a diferentes pH (81, 92). Así pues, el método de síntesis usado en este trabajo de Tesis Doctoral se mantiene en la misma línea, consistiendo en una precipitación sol-gel del alcóxido precursor de Ti (93-95) seguida o no por un tratamiento hidrotermal y/o calcinación (38).

### 3.4 Síntesis

En esta síntesis, se ha utilizado el tetrabutóxido de titanio (TBT) como precursor. El método de síntesis es el mismo que se ha utilizado anteriormente por nuestro grupo para obtener el fotocatalizador ECT-1023t (96). A continuación vamos a describir las diferentes etapas.

Una mezcla 40 mL de etanol y 17 mL de tetrabutóxido de Ti (TBT) (relación molar 50:3.5) fue vertida lentamente, y mediante goteo continuo, sobre una mezcla de 5 mL de agua, 40 mL de etanol y 10 mL de ácido cítrico (relación molar 50:60:8:0.36). La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa a 1500 rpm. El tiempo de agitación para mezclar todos los componentes hasta la última gota de etanol-TBT fue de 3 horas. En estas condiciones, se obtuvo un precipitado blanco instantáneamente. Pasado este tiempo, se deja agitar la disolución final resultante durante 30 minutos antes de llevar la suspensión final a un período de 48 horas de envejecimiento en oscuridad y sin agitación. Transcurrido dicho período, se obtuvo el fotocatalizador con estructura de gel. A partir de esta etapa se pueden obtener tres tipos diferentes de fotocatalizadores dependiendo de las correspondientes rutas que se establecieron a continuación:

- Un tipo de fotocatalizador se obtuvo secando el gel a 323 K durante 24 horas, luego se tamizó a tamaño máximo de 63  $\mu\text{m}$ . El tamizado permitió obtener partículas homogéneas en tamaño mediante un proceso de separación de los aglomerados. Las partículas que pasaron a través del tamiz se calcinaron en cápsulas de porcelana a diferentes temperaturas entre 673 y 1073 K ( $29\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  y se mantuvo 3h en la temperatura de consigna). Los resultados han demostrado que el fotocatalizador tamizado y calcinado a 1023 K, el ECT-1023 (Etanol-Citrato-TBT-1023K), ha mostrado mayor eficiencia sobre los compuestos fenólicos. Las propiedades de este fotocatalizador fueron descritas en un trabajo previo de nuestro grupo (96). En esta parte de la Tesis Doctoral, se ha utilizado solamente la muestra calcinada a 1023 K (ECT-1023) con objeto de compararlo con las muestras tratadas hidrotermalmente.
- Otro tipo de fotocatalizador fue el que se obtuvo a partir del gel mediante tratamiento hidrotermal (HTE): Tras el período de envejecimiento de la síntesis sol-gel, toda la suspensión fue introducida en un reactor hidrotermal que se mantuvo a 423 K durante 24 horas (198.48 kPa) (21). Posteriormente se secó en una mufla a 323 K durante 24 horas. El fotocatalizador así obtenido fue tamizado, posteriormente, se colocó en cápsulas de porcelana y se calcinaron a diferentes temperaturas entre 773 K y 1023 K con la misma rampa de  $29\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Las muestras de este tipo de fotocatalizadores las denominaremos HTE-x, donde x será la temperatura de calcinación en grados K. La muestra de fotocatalizador no sometida a calcinación, se designará HTE-423.
- Finalmente, el otro tipo de fotocatalizadores, se obtiene al tratar los geles de la síntesis hidrotermalmente sin envejecimiento previo. La denominación que hacemos para la identificación de este tipo de muestras es HTSE. En consecuencia, con este procedimiento, la suspensión fue directamente sometida a tratamiento hidrotermal. El resto del procedimiento es igual que en el caso anterior. En este caso las muestras fueron designadas HTSE-x

donde  $x$  es la temperatura de calcinación en K. La muestra sin calcinación se designará HTSE-423.

### 3.5 Caracterización

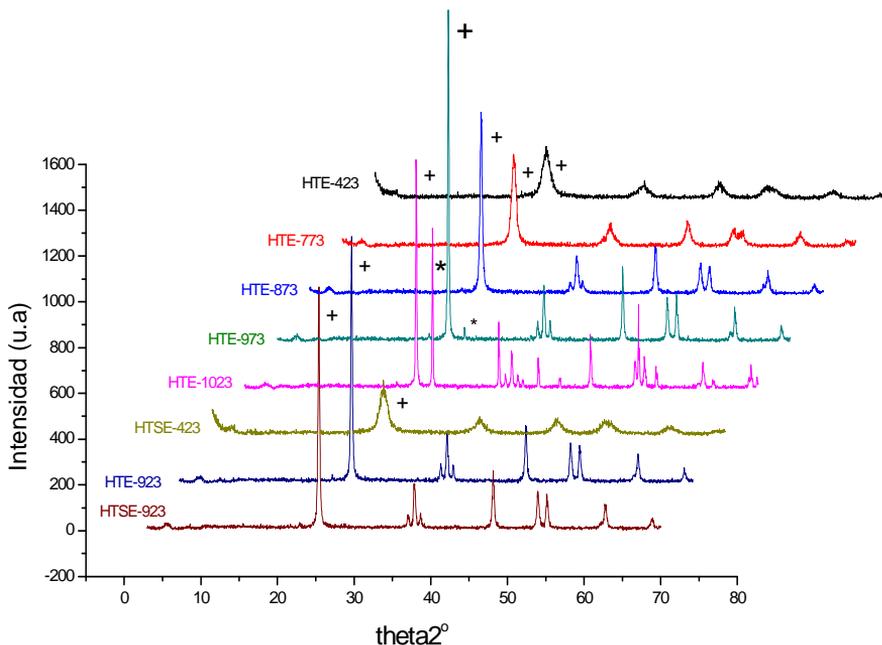
#### 3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la serie de muestras hidrotermales envejecidas, HTE, se puede apreciar que el tratamiento hidrotermal que se le da al gel amorfo, y sin calcinación posterior, confiere a la muestra HTE-423 cristalinidad. Esta muestra presenta una composición que consiste en fase anatasa pura con un tamaño promedio de cristal de 6.5 nm (Tabla 1). La fase anatasa es la única presente hasta una temperatura de 923 K. A temperaturas mayores de 923 K, donde la fase anatasa tiene un tamaño de cristal mayor de 41 nm, aparece también la fase rutilo. Dentro de la serie, los tamaños de cristal de ambas fases, así como la presencia de la fase rutilo es cada vez mayor alcanzado un 52% a 1023 K.

**Tabla 1:** Tamaños de los cristales de anatasa y rutilo calculados a partir de los experimentos de DRX para las muestras HTE, HTSE y ECT.

Temperatura de calcinación (K)	HT			ECT		
	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	%Anatasa/ %Rutilo	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	%Anatasa/ %Rutilo
Sin calcinar (HTE-423 y ECT)	6.5	0	100/0	0	0	0/0
773	11.9	0	100/0	21.7	0	100/0
873	26.2	0	100/0	36.9	0	100/0
923	40.7	0	100/0	38	45	96/4
973	56.1	142.3	(95-97)/ (5-3)	50.0	101.6	(98-96)/ (2-4)
1023	65.1	105.1	(48-61) / (52-39)	57.0	86.3	(94-89)/ (6-11)
HTSE-423 (sin calcinar)	6.6	0	100	-----	-----	
HTSE-923	39.7	0	100	-----	-----	

Por otro lado, en la muestra hidrotermal no envejecida sin posterior calcinación, HTSE-x, se ha detectado una cierta cristalinidad con una proporción de 100% de anatasa y un tamaño de cristal de 6.6 nm. Sin embargo, se aprecia que no hay una diferencia significativa entre los dos tipos de muestras de ambos fotocatalizadores, es decir, el proceso de envejecimiento parece que no ejerce influencia alguna desde el punto de vista estadístico, sobre el tratamiento hidrotermal y posterior calcinación. El porcentaje de fases, cristalinidad y tamaño de cristal de ambas series de muestras tratadas hidrotermalmente es idéntico. Así pues, las muestras HTE-423 y HTE-923 presentan la misma proporción de anatasa/rutilo y el mismo tamaño de cristal que sus homólogas sin tratamiento de envejecimiento HTSE-423 y HTSE-923.



**Figura 1:** Patrones de difracción, DRX, para las muestras HTE, HTSE. Se ha indicado (+) plano (101) de anatasa, (\*) plano (110) de rutilo.

En la serie de fotocatalizadores ECT, se observa la misma tendencia que en los HT, sin embargo el tamaño de cristal para las series HT es más pequeño a bajas temperaturas, hasta 873 K (Tabla 1). Además, la muestra ECT sin posterior calcinación no presenta estructura cristalina. El tratamiento hidrotermal ha permitido, por tanto, obtener fases cristalinas a menores temperaturas y retardar el crecimiento cristalino. En la serie ECT, la transformación de fase de anatasa a rutilo, lo que se denomina *rutilización*, empieza a una temperatura algo más baja que en la serie HT, es decir, a partir de 923K. Sin embargo, la serie HT parece que se *rutiliza* más rápidamente, ya que a la temperatura de 1023 K alcanza un porcentaje de rutilo del 52% frente al 11 % para la muestra del fotocatalizador ECT-1023.

### 3.5.2 Superficie BET

En la Tabla 2, se recogen los valores de la superficie  $S_{\text{BET}}$  para la serie de muestras hidrotermales envejecidas, no envejecidas y las muestras ECT. Como puede observarse, la evolución del área específica superficial de las muestras procedentes de la serie de fotocatalizadores HTE con la temperatura de calcinación disminuye, pasando de  $182.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para la muestra envejecida sin posterior calcinación, a  $88.3$  y  $6.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para las muestras calcinadas a 773 y 1023K, respectivamente (Figura 3a). Una evolución similar se observó en un trabajo anterior, con muestras tratadas hidrotermalmente y calcinadas a diferentes temperaturas entre 673 y 973K, utilizando el  $\text{TTiP}^1$  disuelto en isopropanol (97).

Por otro lado, las muestras HTE, presentan aproximadamente las mismas superficies que sus homólogos HTSE tratados a la misma temperatura, lo que confirma, como ya había sido observado en la sección anterior, que el proceso de envejecimiento no es crucial.

---

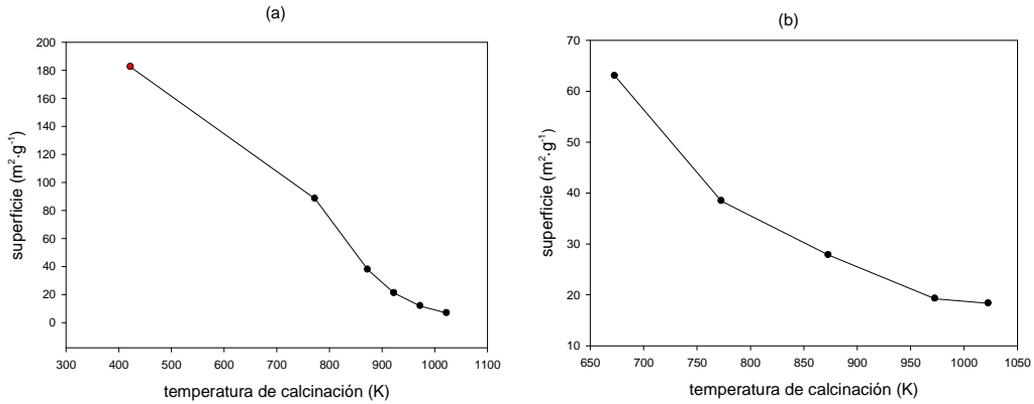
<sup>1</sup> Tetra-isopropóxido de Titanio (IV), fue el precursor alcóxido usado en este trabajo.

**Tabla 2:** Valores de la superficie con la temperatura de calcinación para las muestras HTE, HTSE y ECT. Se ha indicado (\*) para las muestras HTSE.

Temperatura de calcinación (K)	Superficie ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	HT	ECT
Sin calcinar (HTE-423 y ECT)	182.3	389.9
773	88.3	38.4
873	37.7	27.8
923	21	23.7
973	11.7	19.2
1023	6.7	18.3
HTSE-423 sin calcinar	186.2	-----
HTSE-923	22.5	-----

En la serie de fotocatalizadores ECT, observamos la misma evolución que en los HT, es decir, una disminución del área específica superficial a medida que va aumentando la temperatura de calcinación (Figura 3b). Sin embargo, los fotocatalizadores HT, tienen mayor área específica superficial a bajas temperaturas de calcinación hasta 873K. A mayores temperaturas se observa lo contrario, la reducción de superficie para la serie HTE es mayor, alcanzando una superficie de  $6.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para HTE-1023 frente a los  $18.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de ECT-1023. Estas tendencias están estrechamente relacionadas con la evolución de tamaño de cristal observado en la sección 3.5.1. Se debe destacar que la muestra ECT sin posterior calcinación, la cual no presenta ninguna estructura cristalina, tiene un área específica superficial muy

importante en relación con la muestra de fotocatalizador tratada hidrotermalmente con envejecimiento, y sin calcinación posterior, HTE-423.



**Figura 2:** Evolución de la superficie con la temperatura de calcinación para las muestras (a) HTE y (b) ECT.

### 3.5.3 Espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa (DRS)

En Tabla 3, se puede apreciar los valores del band gap para las diferentes muestras de la serie HTE. Las pequeñas diferencias en los valores, se deben al tamaño cristalino (98), en las diferentes fases y a la evolución de la relación de fases capaces de modificar las propiedades opto-electrónicas del material. Como se puede apreciar, el valor del band gap permanece prácticamente constante a medida que va aumentando la temperatura y empieza a disminuir con la aparición de la fase rutilo a 973K. Esta evolución se debería esperar cuando sabemos que el band gap de la fase rutilo es inferior al de la fase anatasa, produciendo mayor absorción a mayores longitud de onda (99). Por otro lado, hay que destacar que las muestras sin calcinar y calcinadas a temperaturas por debajo de la temperatura de *rutilización* (100% anatasa), presentan valores de band gap muy próximos al correspondiente a TiO<sub>2</sub> Hombikat-UV100 (3.22 eV), un fotocatalizador comercial constituido por anatasa pura.

En los fotocatalizadores ECT, se observa también una disminución del band gap con la rutilización a altas temperaturas. Sin embargo, a temperaturas altas los valores entre las series ECT y HTE son ligeramente diferentes. En efecto, aunque la *rutilización* está más pronunciada para la serie HTE, la muestra ECT-1023 presenta un valor promedio de band gap ligeramente más bajo (más cerca del valor del rutilo, 3.0 eV) que los de las muestras de fotocatalizadores con el tratamiento hidrotermal, envejecimiento y calcinación posteriores,, HTE-1023, 2.97 eV frente a los 3.14 eV, respectivamente.

**Tabla 3:** Valores de band gap de las muestras HTE y ECT.

Temperatura de calcinación (K)	Band gap (eV)	
	HT	ECT
Sin calcinar (HTE-423 y ECT)	3.26	3.38
773	3.25	3.19
873	3.25	3.19
923	3.24	3.19
973	3.13	3.17
1023	3.14	2.97

### 3.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

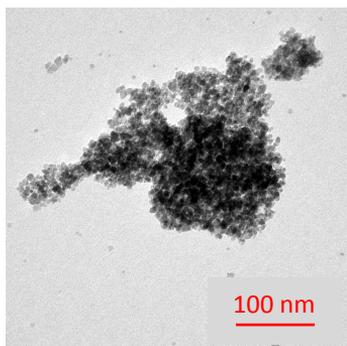
En la Figura 4 se presentan las imágenes de microscopía de transmisión para las muestras de la serie HTE y ECT, además de las imágenes de los fotocatalizadores P25 y Hombikat UV-100, a efectos de comparación con estas referencias comerciales. Como se puede observarse, la serie de

fotocatalizadores tratada hidrotermalmente, presenta un tamaño de partícula menor que su homóloga calcinada directamente después del proceso sol-gel hasta 873 K, invirtiéndose esta relación para las 2 temperaturas más altas estudiadas (973 K y 1023 K), temperaturas a partir de cuales empieza la *rutilización*. Sin embargo, en las dos series el tamaño de partícula va aumentando, observándose una morfología poliédrica con el incremento de la temperatura de calcinación. En los fotocatalizadores HTE, se observa un cierto grado de asimetría en los tamaños de las partículas sobre todo a 1023 K. La morfología de las partículas en ambas series de fotocatalizadores no difiere, observándose una bipirámide truncada en ambas series a altas temperaturas (> 923 K). En diferentes estudios termodinámicos publicados (100-102), se ha podido demostrar que la forma cristalina más estable para la fase anatasa es la bipirámide truncada en la cual las caras expuestas mayoritariamente son las que tienen de dotación (101) y (001).

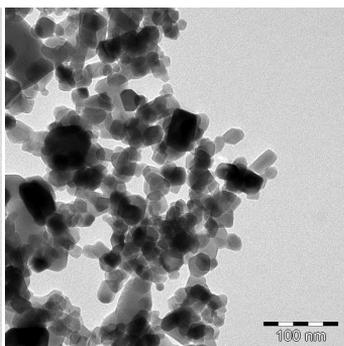
Los fotocatalizadores P25, Hombikat, HT y ECT calcinados a temperaturas bajas presentan una morfología esférica. Por otro lado, se puede apreciar la semejanza de las imágenes TEM del Hombikat y del fotocatalizador HTE sin posterior calcinación con partículas muy pequeñas con respecto a las muestras de los fotocatalizadores calcinados y al P25.

Se debe destacar que no se han mostrado las imágenes TEM de la serie HTSE (no envejecidos) ya que no se encontraron diferencias significativas desde un punto de vista morfológico, con relación a las muestras de fotocatalizadores de la serie HTE.

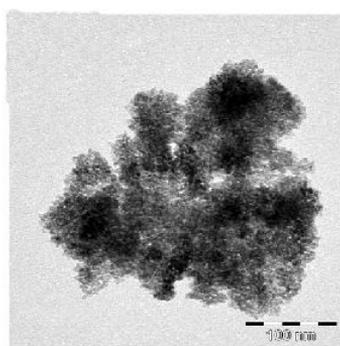
**HTE-423**



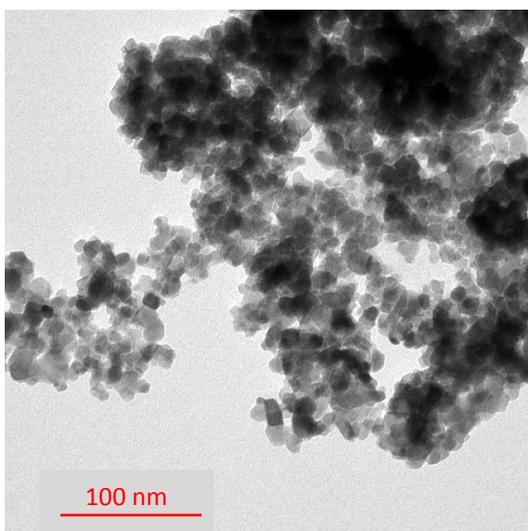
**Degussa P25**



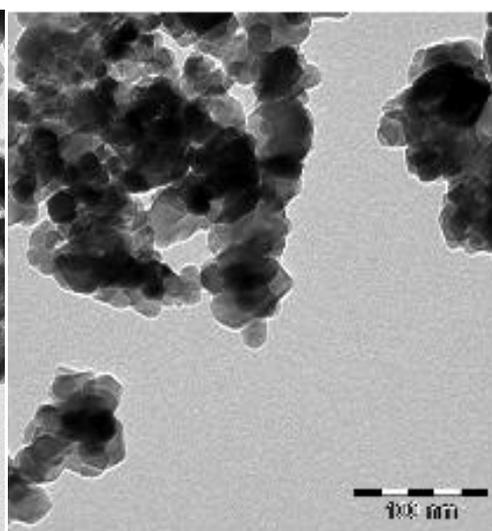
**Hombikat-UV100**



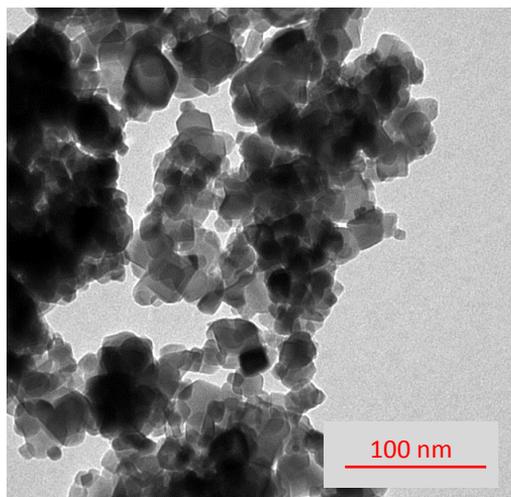
**HTE-773**



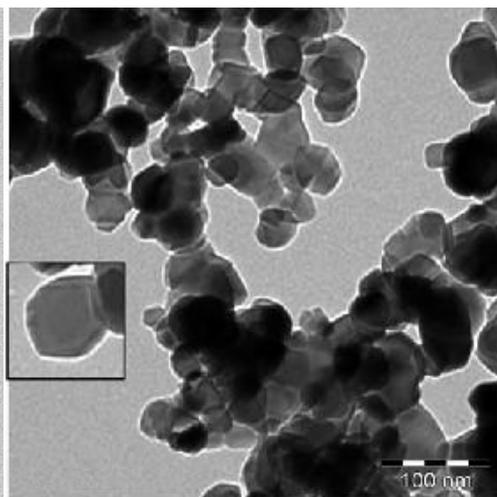
**ECT-773**



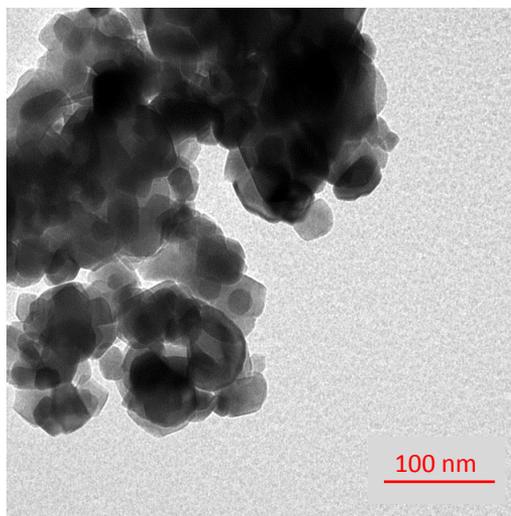
**HTE-873**



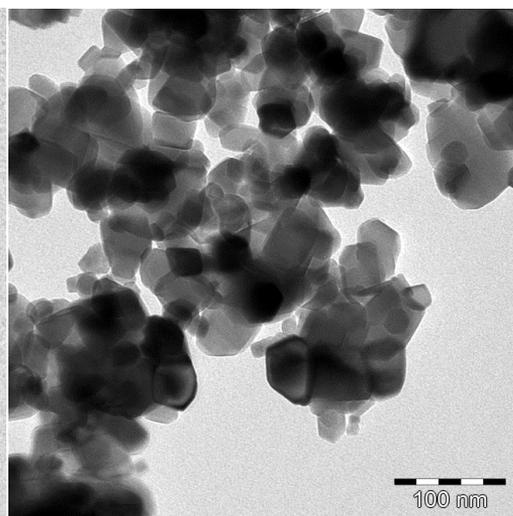
**ECT-873**

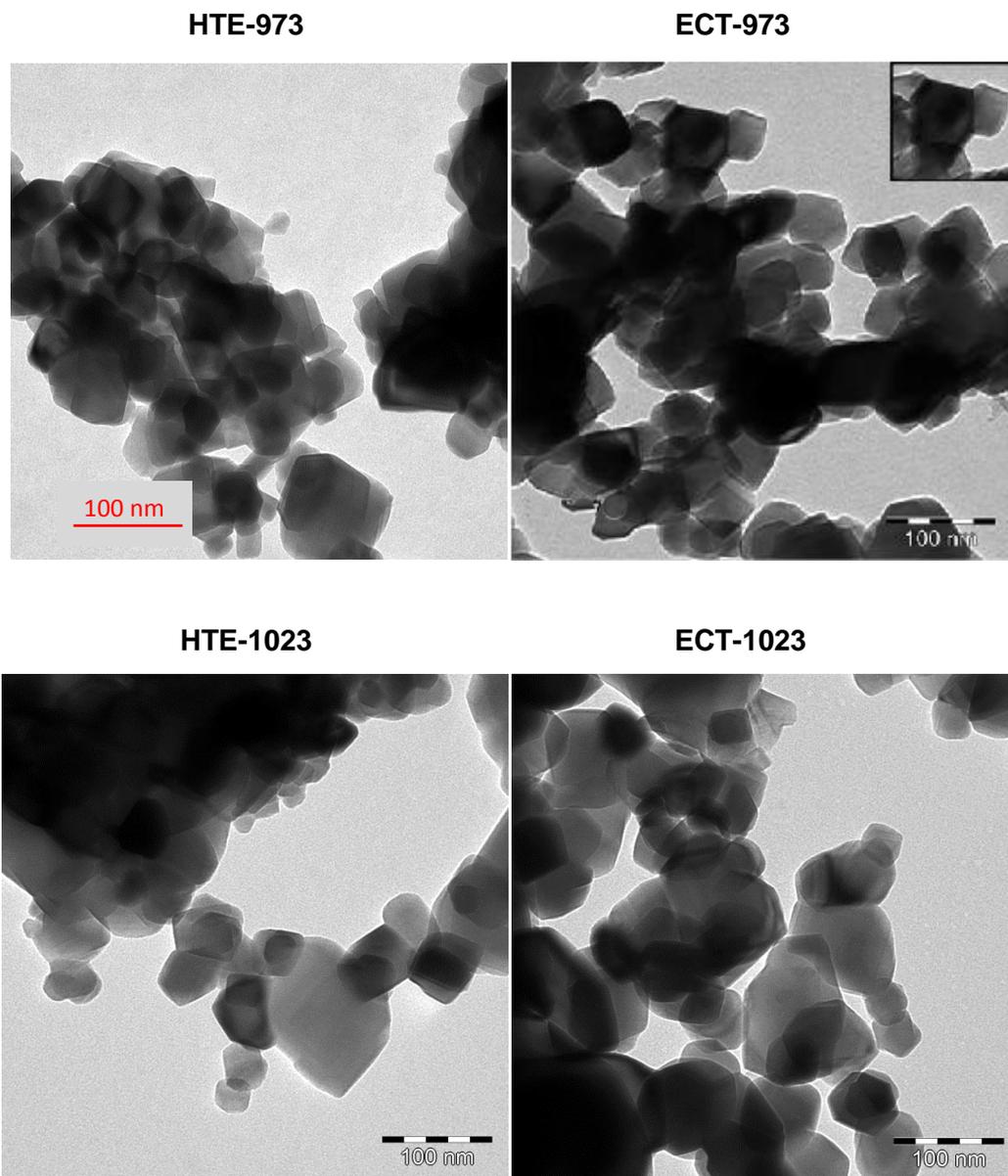


**HTE-923**



**HTSE-923**



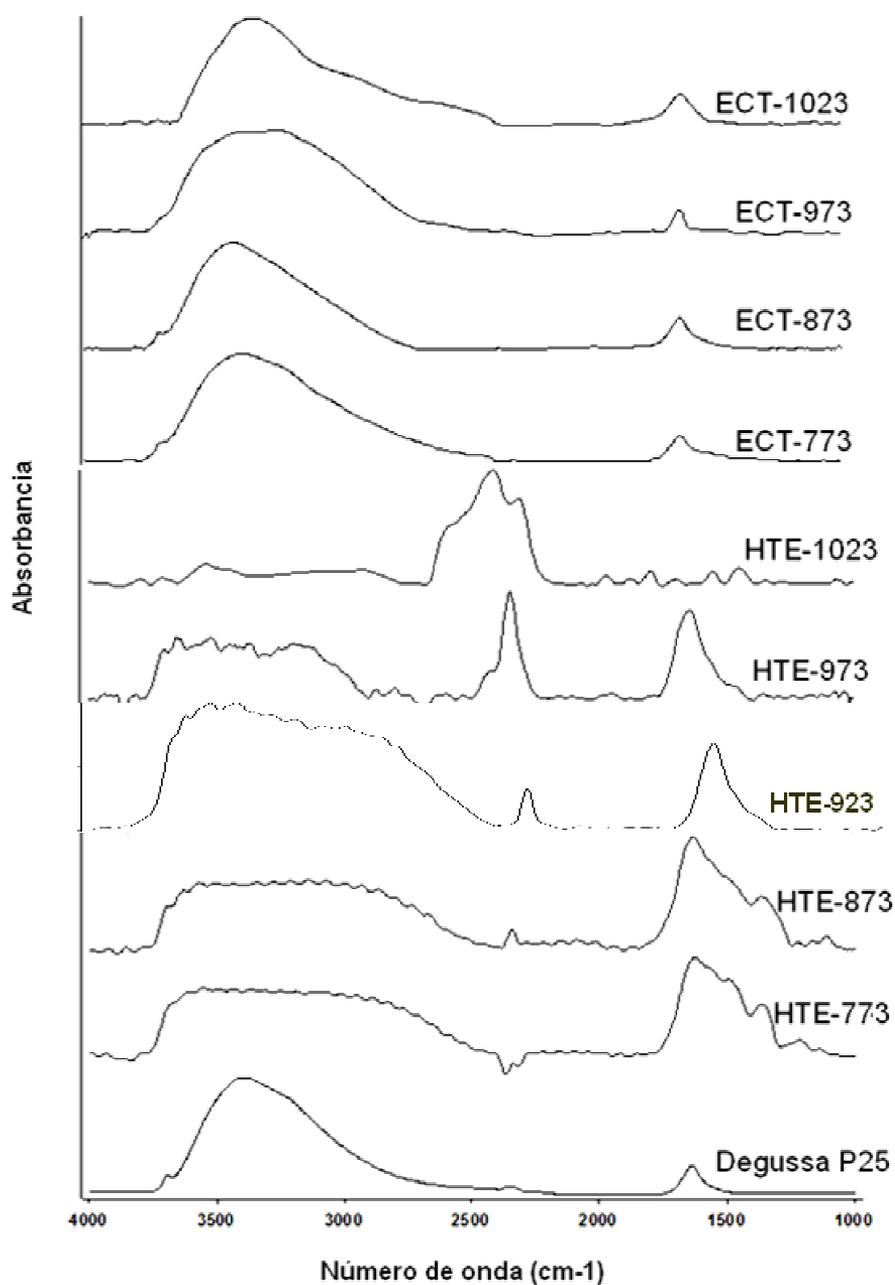


**Figura 4:** Imágenes TEM de muestras de los fotocatalizadores HTE, ECT, Hombikat y P25.

### 3.5.5 Estudios FTIR: comparación entre P25, los fotocatalizadores HTE y sus homólogos ECT.

En la Figura 5, se pueden apreciar los espectros FTIR de muestras de los fotocatalizadores hidrotermales envejecidos (HTE) frente a sus homólogas de los fotocatalizadores de la serie ECT. Se ha incorporado, a efectos comparativos, además el espectro obtenido de muestras del fotocatalizador comercial P25. Como se puede observar, en los espectros del P25 y de los fotocatalizadores ECT a bajas temperaturas de calcinación (773 y 873K), aparece la banda de los grupos hidroxilos aislados a  $3698\text{ cm}^{-1}$ , característica de defectos o de vacantes de oxígeno en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, esta banda no aparece a altas temperaturas (973 y 1023K). Por otra parte, en la serie HTE esta banda no aparece para ninguna muestra. Por otro lado, la banda ancha entre  $3690$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , característica de los hidroxilos de las moléculas de agua adsorbidas a través de puentes hidrógenos, se ve más ancha y deformada en los fotocatalizadores HTE con respecto a los homólogos ECT, estando ausente o reflejando una señal muy débil en el fotocatalizador HTE-1023. Además, se observa que la banda de agua a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , es muy débil en el P25 y en las muestras de los fotocatalizadores ECT. No obstante, esta banda se aprecia con gran intensidad en las muestras de fotocatalizadores de la serie HTE. Dicha banda alcanza un máximo de definición en la muestra calcinada a 923K, y desaparece a 1023K. Hay que destacar también la presencia de la banda a  $2351\text{ cm}^{-1}$  en los fotocatalizadores HTE, características del  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie. Esta banda, que se hace cada vez más evidente con la temperatura, procede de impurezas en la superficie del fotocatalizador; resultando seguramente de la alta presión durante el tratamiento hidrotermal, que hace que con la presencia del ácido cítrico, se anclen carbonatos intersticiales o en la superficie del fotocatalizador, sobre el ion  $\text{Ti}^{4+}$  (103). La misma banda y con gran intensidad, ha sido observada sobre la superficie del P25 cuando una muestra de este fotocatalizador se sometió a tratamientos de alta presión, desde 0.08 hasta 100 Torr de  $\text{CO}_2$  (104). El

aumento de la intensidad de esta banda con la temperatura de calcinación coincide con la desaparición de la banda del agua a altas temperaturas.



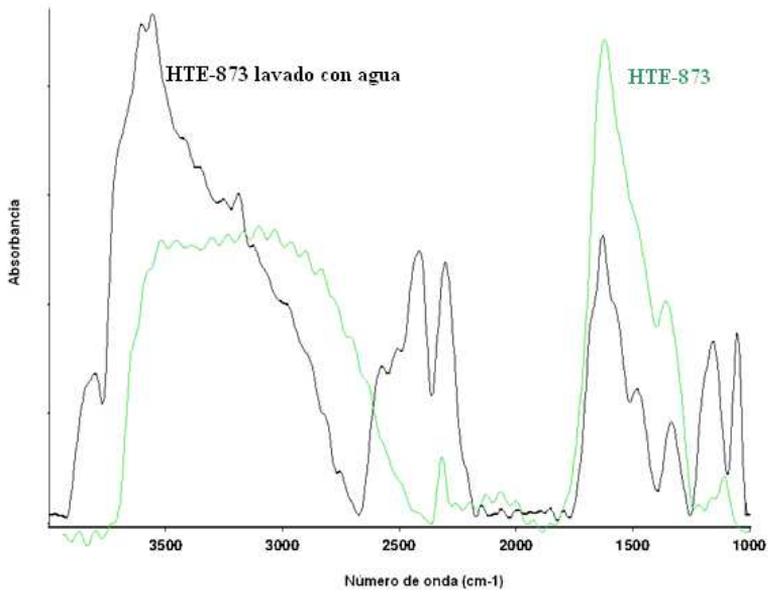
**Figura 5:** Espectros FTIR de los fotocatalizadores HTE y ECT a diferentes temperaturas de calcinación.

Con objeto de obtener más información sobre las bandas del agua, se hicieron estudios FTIR de interacción de los fotocatalizadores HTE con el agua y se comparó con el realizado sobre muestras del fotocatalizador ECT-1023 y del P25. Para ello, se suspendieron los fotocatalizadores en agua a pH 5 y se dejaron en agitación en oscuridad durante 24 horas. Posteriormente se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente durante otras 24 horas antes de registrar el espectro. Los resultados de estas pruebas muestran que en los fotocatalizadores HTE y ECT-1023, no aumenta la banda del agua a  $1640\text{ cm}^{-1}$  (es decir, parece que no adsorben el agua), sin embargo en el P25 sí se ha notado un aumento de esta banda debido a la adsorción del agua sobre la superficie de este fotocatalizador. Por otro lado, aparece la banda de los grupos hidroxilos aislados en ECT-1023 y permanece la banda del  $\text{CO}_2$  en los fotocatalizadores HTE.

La presencia de las señales debidas a impurezas en las muestras de los fotocatalizadores con tratamiento hidrotermal ha exigido incorporar una serie de procedimientos adicionales de limpieza. A tal fin, se ha procedido a realizar lavados ácidos superficiales con disoluciones 1 M de ácido nítrico y de ácido clorhídrico. El procedimiento que se realizó consistió en los 3 casos de las siguientes etapas: (a) El fotocatalizador obtenido tras el tratamiento hidrotermal y el secado, se somete a tratamiento con ultrasonidos durante 15 min, usando para ello 100 mL de la disolución ácida correspondiente y (b) Etapa de filtrado. Este proceso en dos etapas fue repetido 3 veces antes de someter el fotocatalizador tratado a un lavado final con abundante agua de conductividad (agua destilada a  $18.2\text{ M}\Omega$  de resistencia eléctrica). Después de esta etapa se procedió al secado y a la calcinación del fotocatalizador en las mismas condiciones que anteriormente a  $873\text{K}$ .

Los resultados FTIR de las muestras de los fotocatalizadores sometidos al tratamiento de lavado, han mostrado que la señal atribuida al  $\text{CO}_2$  no desapareció en ninguno de los casos estudiados. Lo que parece indicar que el dióxido de carbono está fuertemente quimisorbido en la superficie de los

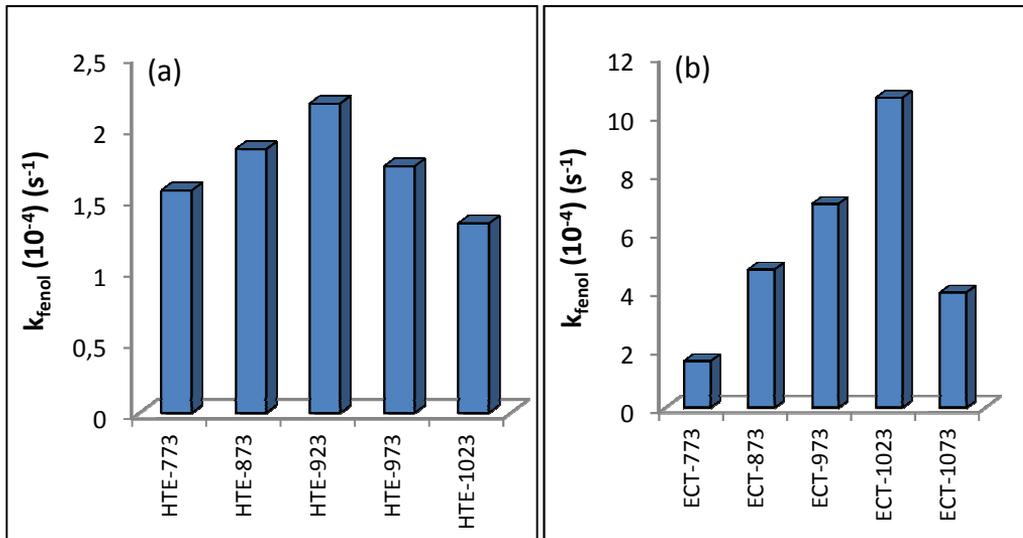
fotocatalizadores hidrotérmicos. En resumen, de manera general, no se aprecian cambios relevantes en los espectros FTIR antes y después del tratamiento de lavado, con la excepción de las muestras procedentes del fotocatalizador que únicamente se sometió a lavados con agua donde se observó un incremento de la banda de los grupos OH del agua comparándolo con la muestra a la que no se le aplicó dicho lavado (Figura 6).



**Figura 6:** Espectros FTIR de HTE-873 y HTE-873 efecto del lavado con agua

### 3.6 Estudios de reactividad fotocatalítica de los fotocatalizadores hidrotermales sobre el fenol.

#### 3.6.1 Degradación y mineralización



**Figura 7:** Constantes de velocidad de degradación ( $k_{\text{fenol}}$ ) para (a) HTE y (b) ECT. ( $C_o(\text{fenol})=50 \text{ ppm}$ ,  $[\text{Catalizador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5$ ).

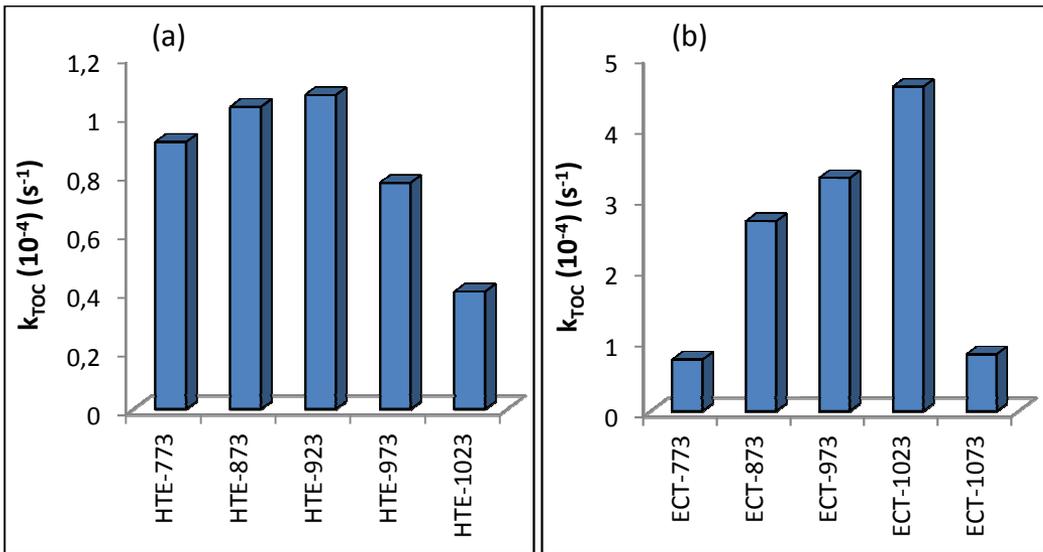
Con objeto de estudiar la actividad fotocatalítica de estos fotocatalizadores se han diseñado una serie de experimentos de fotodegradación usando como molécula contaminante modelo el fenol. En la Figura 7a, se presentan las constantes cinéticas aparentes de primer orden para la fotodegradación del fenol usando muestras de la serie HTE. Como se puede observar, el valor de la constante aumenta con la temperatura de calcinación hasta 923 K (HTE-923) con un valor de  $2.17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, a partir de esta temperatura empieza a bajar drásticamente la velocidad de fotodegradación, debido seguramente a dos factores:

- Lo que hemos venido llamando la *rutilización* de las muestras calcinadas a temperaturas por encima de 923 K (casi del 50% a 1023 K), debido a que es bien conocido el hecho que la fase rutilo es menos fotoactiva que la fase anatasa (105-111).
- La aparición a temperaturas altas de la banda de CO<sub>2</sub> adsorbida fuertemente en la superficie del fotocatalizador.

En el caso de los ensayos realizados sobre las muestras de los fotocatalizadores de la serie ECT (Figura 7b), la evolución de la fotodegradación del fenol sigue aumentando linealmente con la temperatura de calcinación, llegando la constante a alcanzar un valor máximo de  $10.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 1023 K antes de bajar.

Cabe suponer que son las impurezas en la superficie de los fotocatalizadores HTE las que están provocando un efecto negativo sobre la eficiencia fotocatalítica de estos fotocatalizadores. En efecto, aunque los cristales de la HT son más pequeños a bajas temperaturas, se observa que la constante cinética de los fotocatalizadores ECT es más grande que la de los correspondientes HTE a todas las temperaturas excepto a 773K donde son prácticamente iguales. Las muestras HTE-423 y HTSE-423 no presentaron fotoactividad.

En el caso de la mineralización con los fotocatalizadores HTE (Figura 8a), el efecto de la temperatura sobre la constante aparente de primer orden para la mineralización coincide con la observada para la fotodegradación. Los valores de la mencionada constante ascienden hasta un valor máximo para 923 K, siendo este valor de  $1.07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, la mineralización con los fotocatalizadores ECT sigue también el mismo patrón aumenta con la temperatura de calcinación (Figura 8b), igual que en la fotodegradación alcanzando un valor máximo de  $4.58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 1023 K, para posteriormente disminuir a 1073 K.



**Figura 8:** Constantes de mineralización ( $k_{TOC}$ ) para (a) HTE y (b) ECT. ( $C_o$  (fenol)=50 ppm, [Catalizador] = 1 g·L<sup>-1</sup>, pH=5).

### 3.6.2 Perfiles de concentración de los principales intermedios de la degradación del fenol con la serie de fotocatalizadores hidrotermales.

En la Figura 9, se muestran los perfiles de concentración de los principales intermedios de la fotodegradación del fenol: El catecol y la hidroquinona. Se observa que en general los valores de las concentraciones que se alcanzan de hidroquinona son mayores que las de catecol. Transcurridas las 2 h de fotocatalisis, la concentración de hidroquinona aumenta hasta alcanzar un valor máximo entre los 60 y 75 minutos de irradiación. Además, se aprecia que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la producción de hidroquinona hasta la temperatura de 923 K, los fotocatalizadores sometidos a temperaturas de calcinación superior a 923 K, experimentan una ligera disminución en la producción de este

intermedio, que se refleja en la correspondiente disminución del valor en la concentración de hidroquinona en la suspensión (Figura 9a).

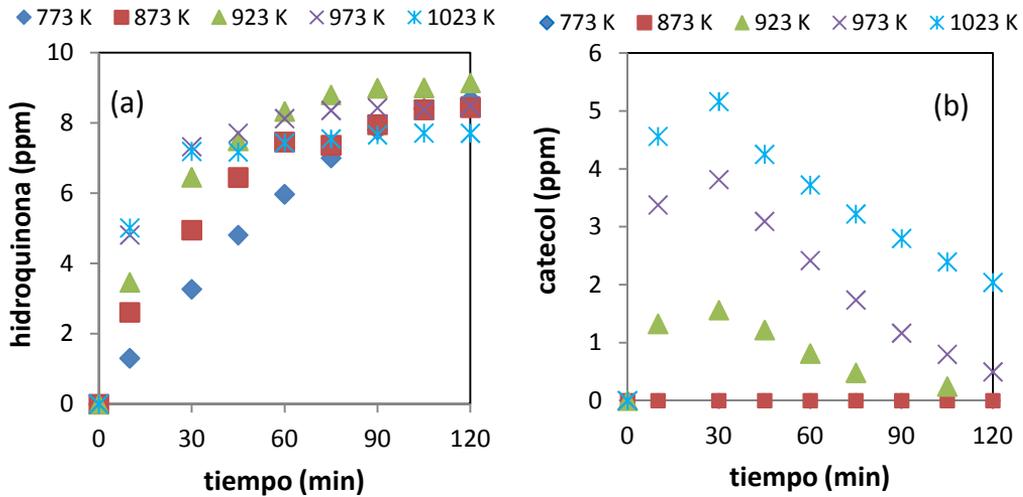
En cuanto al catecol, su perfil de concentración, se asemeja al perfil característico de un intermedio de reacción. Y además, la producción de este intermedio presenta una importante correlación con la temperatura de calcinación de la muestra de fotocatalizador hidrotermal empleado. Esto es, a medida que aumenta la temperatura de calcinación del fotocatalizador, se produce un máximo relativo de concentración de catecol cada vez mayor (Figura 9b).

Esto podría indicar que el intermedio hidroquinona depende menos de la tipología de la fase del fotocatalizador, mientras que el intermedio catecol se favorece en fotocatalizadores hidrotermales con un grado de *utilización* mayor. Las muestras de fotocatalizadores con las temperaturas de calcinación más bajas, HTE-773 y HTE-873, no exhibieron producción de catecol, y sí exhibieron producción de hidroquinona. Esto podría ser indicativo que para que se produzca el catecol hace falta cierto grado de *utilización* en el fotocatalizador hidrotermal, no así para el caso de la hidroquinona.

Además, se da la circunstancia que la aparición del catecol coincide con el uso del fotocatalizador calcinado a la temperatura, donde de acuerdo con los espectros FTIR, la señal del CO<sub>2</sub> adsorbido se hace más evidente. Esto podría indicar cierta relación de preferencia hacia la sustitución radicalaria nucleofílica en posición *orto*- (catecol), que el ataque en *para*- (hidroquinona), con la presencia de este adsorbato, o bien, que el CO<sub>2</sub> adsorbido ocupa preferentemente los centros activos de la anatasa que inhiben parcialmente la producción de hidroquinona, y no la del catecol, que se produce en centros activos de la fase rutilo.

Cualquiera que sea la causa de este comportamiento en los intermedios del fenol sobre las muestras de los fotocatalizadores hidrotermales, parece claro que es más desactivante, la presencia del CO<sub>2</sub> fuertemente adsorbido que la de otras impurezas orgánicas provenientes de la síntesis hidrotermal. Piénsese que la máxima fotodegradación y mineralización se alcanza en las

muestras HTE calcinadas a 973 K. Finalmente, la aparición de la fase rutilo en la serie HTE parece que juega un papel importante en favorecer la formación del intermedio catecol.



**Figura 9:** Perfiles de concentración de los principales intermedios de degradación de fenol, (a) hidroquinona e (b) catecol, para fenol ( $C_o=50$  ppm),  $[Catalizador] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  HTE,  $pH_o=5$ .

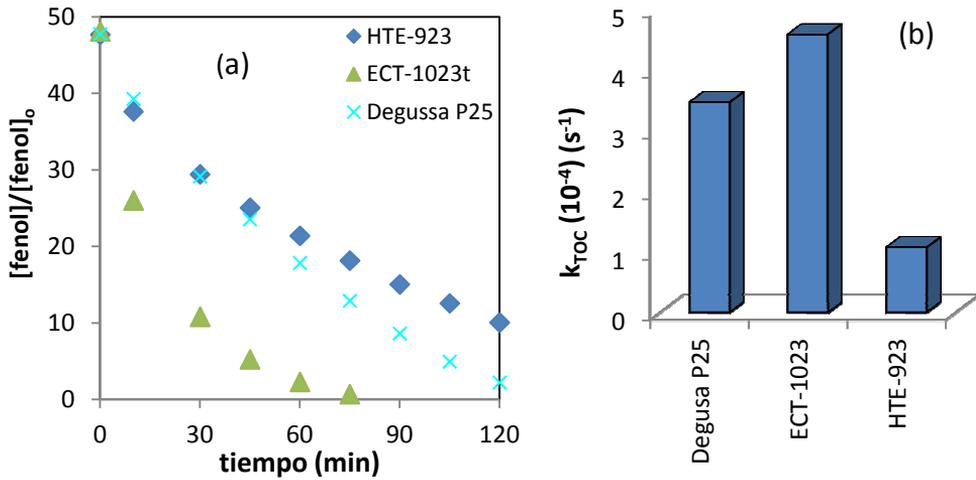
### 3.6.3 Comparación de la reactividad de HTE-923, Degussa P25 y ECT-1023

Los fotocatalizadores HTE-923 y ECT-1023 son los que han dado mejores resultados para la fotodegradación del fenol dentro de sus series. En este apartado, los comparamos también con el fotocatalizador comercial P25. En la Figura 10, se muestran los perfiles relativos de fotodegradación y las constantes cinéticas aparentes de mineralización para suspensiones con 50 ppm de fenol, utilizando  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada uno los tres fotocatalizadores. Como se puede observar en la Figura 10a, a los 75 minutos de irradiación el fotocatalizador ECT-1023 ha eliminado el fenol del medio reaccionante mientras que todavía quedan 13 y 18 ppm respectivamente para el P25 y para el HTE-923.

En cuanto a la mineralización (Figura 10b), se observa la misma tendencia que con la fotodegradación. La constante aparente de mineralización para el ECT-1023 es 1.3 veces mayor que la del P25 y 4.3 veces más grande que la del HTE-923.

El fotocatalizador ECT-1023 presenta una relación de fases anatasa:rutilo que está entre las más fotoactivas para la fotodegradación del fenol. En efecto, los porcentajes de anatasa:rutilo 80 y 85% parecen ser los más fotoactivos para los compuestos fenólicos, de acuerdo con Kolenko y colaboradores (99). En el siguiente escalón de eficiencia para la mencionada fotodegradación se encuentran los fotocatalizadores basados en anatasa pura y, finalmente los que tienen mayoría de fase rutilo, o rutilo puro.

Se debe destacar también, que aunque es bien sabido que todas las características estructurales del fotocatalizador, tales como el área específica superficial, la porosidad y el tamaño promedio del cristal influyen, en mayor o menor grado, en su fotoactividad haciendo que el ECT-1023 sea más activo que el P25. Por su parte, el fotocatalizador HTE-923 que es anatasa pura, presenta baja eficiencia en la fotodegradación del fenol, fundamentalmente, por la presencia de CO<sub>2</sub> fuertemente adsorbido debido a la alta presión alcanzada en el interior del reactor hidrotermal que se comporta como un Autoclave. La presencia de esta impureza, junto con la rutilización podría explicar el comportamiento selectivo en la aparición de los intermedios del fenol.



**Figura 10:** Evolución de la degradación de 50 ppm de fenol y constante de mineralización ( $k_{\text{TOC}}$ ) para Degussa P25, ECT-1023 y HTE-923.

La reactividad de los fotocatalizadores que han sido sometidos a los lavados ácidos sobre el fenol, no varió en cuanto a los valores de las constantes aparentes. No obstante, el fotocatalizador que únicamente se sometió a lavado con agua HTE-873, experimentó un incremento no significativo en el valor de su constante aparente de velocidad de fotodegradación.

### 3.7 Conclusiones

- Las series HTE y HTSE no presentan diferencias significativas por lo que el período de envejecimiento previo al tratamiento hidrotermal no tiene ninguna influencia.
- La serie de muestra hidrotermal sin calcinación presenta cierta cristalinidad con una presencia de 100% de la fase anatasa y un tamaño promedio de partícula de 6.5 nm. Las muestras de la serie ECT sin posterior calcinación es amorfa. La fase rutilo aparece a la misma temperatura tanto para la serie HT como para la serie ECT ( $\geq 923$  K), pero el porcentaje de rutilo aumenta más rápidamente en la serie HT que en la serie ECT, 52 % y 11 %, para HTE-1023 y ECT-1023, respectivamente.
- Los fotocatalizadores HT tienen mayor área específica superficial que los correspondientes ECT a bajas temperaturas, hasta 873K mientras que, a mayores temperaturas, se produce una inversión. Estos resultados están de acuerdo con los tamaños promedio de partículas observados, menores para HT hasta 873K.
- Los valores del band gap de los HT y los ECT son similares en las muestras de fotocatalizadores calcinados a las temperaturas más bajas y empiezan a disminuir con la *rutilización* que se produce en las muestras calcinadas a las temperaturas más altas. Los valores del band gap descienden con el aumento de la temperatura, ligeramente más en la serie ECT.
- La serie de fotocatalizadores tratada hidrotermalmente (HT), presenta un tamaño de partícula menor que su homóloga calcinada directamente después del proceso sol-gel (ECT) hasta 873K, invirtiéndose esta relación para las 2 temperaturas más altas estudiadas (973K y 1023K), temperaturas

a partir de cuales se cree que empieza la *rutilización*. En las dos series el tamaño promedio de partícula va aumentando, observándose una morfología poliédrica con el incremento de la temperatura de calcinación.

- Los estudios FTIR ponen de relieve la presencia de la banda a  $2351\text{ cm}^{-1}$  en los fotocatalizadores HTE, características del  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie, lo que no se observa en los fotocatalizadores ECT y P25. Esta banda procede de impurezas en la superficie del fotocatalizador, resultando seguramente de la alta presión durante el tratamiento hidrotermal.
- La adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de las muestras hidrotermales calcinadas a temperaturas mayores o iguales a  $923\text{ K}$  es lo suficientemente intensa como para no ser eliminada mediante sucesivos lavados del fotocatalizador con disoluciones de ácidos minerales fuertes.
- Con respecto a la fotoreactividad, el mejor fotocatalizador en la serie HTE es HTE-923 y en la serie ECT, el ECT-1023.
- Las concentraciones de hidroquinona generadas durante la fotodegradación del fenol son mayores a las de catecol en la serie hidrotermal. No se forma catecol en los fotocatalizadores calcinados a bajas temperaturas ( $773$  y  $873\text{ K}$ ), su aparición coincide con la *rutilización* del fotocatalizador con el aumento de la temperatura y con la aparición de la banda de  $\text{CO}_2$ .
- El máximo de concentración de catecol en estos fotocatalizadores crece con el aumento en la temperatura de calcinación. Los fotocatalizadores calcinados a temperatura más baja no fotogeneran este intermedio. Parece que está asociado a la aparición de la fase rutilo y/o a la aparición del  $\text{CO}_2$  fuertemente adsorbido. No pasa lo mismo con la hidroquinona, donde el descenso en la concentración de este intermedio al aumentar la

temperatura de calcinación no es lo suficientemente significativo como para tratarlo como una inhibición.

- Comparando el fotocatalizador más eficiente de los hidrotermales (HTE-923), el más eficiente de los ECT (ECT-1023) y el fotocatalizador comercial P25, el ECT-1023 fue el más fotoactivo tanto en la fotodegradación como en la mineralización de fenol. Por tanto, a continuación en esta Tesis Doctoral, vamos a evaluar solamente la eficiencia del ECT-1023 (que llamaremos luego ECT-1023<sub>t, t</sub> de tamizado) en comparación con el comercial P25, en la degradación y en la mineralización de los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y bentazona (Basagran) y sus intermedios a escala de laboratorio y en Planta Piloto solar con agua real.

### 3.8 Referencias

1. B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-I. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3746–3752.
2. J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6028–6034.
3. T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 50–54.
4. B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmil, A.W. Morawski, *Appl. Catal. B* 35 (2001) L1–L7.
5. B. Ohtani, Y. Okugawa, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3550–3555.
6. S. Seifried, M. Wintere, H. Hahn, *Chem. Vap. Deposition* 6 (2000) 239–244.
7. L.Q. Mao, Q.L. Li, H.X. Dang, Z.J. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 201–208.
8. K. Romana, S.W. Kim, K. Tae-Jeong, L. Hyosun, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 1951–1957.
9. S.R. Kumar, C. Suresh, K.A. Vasudevan, N.R. Suja, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Mater. Lett.* 38 (1999) 161–166.
10. E. Pabon, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 195–203.
11. X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647–653.
12. G. Dagan, S. Sampath, O. Lev, *Chem. Mater.* 7 (1995) 446–453.
13. C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9882–9885.
14. E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3217–3223.
15. A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Chem.* 235, (1999).
16. S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Gratzel, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2419.
17. M. Quintana, Master Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (2004).

18. C. Su, C. M. Tseng, L. F. Chen, B. H. You, B. C. Hsu, S. S. Chen, *Thin Solid Films* 498 (2006) 259-265.
19. G. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 274 (2007) 185.
20. K. Mori, K. Maki, S. Kawasaki, S. Yuan, H. Yamashita, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 5066–5070.
21. M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catal. Today* 129 (2007) 50–58.
22. G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 176–182.
23. C. J. Brinker, G. W. Sherer, *Sol-Gel Science Academic Press San Diego* 1990.
24. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid Stat. Chem.* 18 (1988) 259.
25. S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4439.
26. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, *Mater Res Bull* 25 (1990) 1519.
27. C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J.M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault, *Appl. Catal B: Environ* 39 (2002) 331.
28. R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Cal.* 71 (2003) 997.
29. R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Cal.* 71 (2003) 1011.
30. R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Cal.* 75 (2004) 13.
31. C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach, *Thin Solid Films* 418 (2002) 79.
32. O. Harizanov, A. Harizanov, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 63 (2000) 185.
33. E. A. Barringer, H. K. Boweb, *Langmuir* 1 (1985) 420.
34. M. T. Harris, C. H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1988) 49.
35. K. D. Kim, H. T. Kim, *Collid Surf. A* 207 (2000) 263.
36. B. L. Bischoff, M. A. Anderson, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1772.
37. J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1361.
38. C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113-3120.
39. M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Fena, R. Xu, *Langmuir* 15 (1999) 8822.

40. G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson, *J. Phys Chem. B* 107 (2003) 1734.
41. M. Wu, D. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1974.
42. G. Øye, W. R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker , J. Sjöblom, *Adv. Colloid and Interface Sci.* 123–126 (2006) 17–32.
43. I. Manzini, G. Antonioli, D. Bersani, P. P. Lottici, G. Gnappi, A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids* 193 (1995) 519.
44. J. Livage, J. P. Jolivet, E. Tronc, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 35.
45. S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 1223.
46. T. Moritz, S. Benfer, P. Arki, G. Tomandl, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 1.
47. M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *J. Non-Cryst. Solids* 148 (1992) 189.
48. F. Babonneau, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 106 (1998) 170.
49. H. Okudera, Y. Yokogawa, *Thin Solid Films* 423 (2003) 119.
50. M. Tonejc, I. Djerdj, Tonejc A. *Mater Sci Eng B* 85 (2001) 55.
51. R. Phani, S. Santucci, *Mater. Lett.* 50 (2001) 240.
52. Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chin, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 363.
53. P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, *Mater. Lett.* 57 (2002) 794.
54. V. Brezova, A. Beazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, V. Jorik, M. Cepan, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem* 109 (1997) 177.
55. I.M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M.C. Bernard, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 149 (2002) 237.
56. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press: New York 1990 Capítulos 4 y 13.
57. F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Asilturk, M. Akarsu, S. Sener, H. Sayilkan, M. Erdemoglu, E. Arpaç, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2276-2285.
58. B.X. Wang, D.F. Xue, Y. Shi, F.H. Xue, *Nanotubes and Nanomat. Research Progress*. New Nova Science Publishers Inc., New York (2008) 163-201.

59. J.G Yu, G.H. Wang, B. Cheng, M.H. Zhou, *Appl. Catal. B.* 69 (2007b) 171-180.
60. G. Demazeaum, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 15.
61. Chen, X.B., Mao, S.S., 2007. *Chem. Rev.* 107, 2891e2959.
62. Y. V. Kolenko, B. R. Chruragulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *App. Catal.B: Environ.* 54 (2004) 51-58.
63. K. Bvranna, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Techonology*, William Andrew Publishing New Cork USA 2001 p. 875.
64. J. M. Rooymans, *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, P. Hagenmuller (ed.), Academic Press, New York (1972).
65. M. Asiltürk, F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Akarsu, H. Sayilkan, M. Erdemoglu E. Arpac, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 164.
66. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London 1982.
67. S. Yin, Y. Inoue, S. Uchida, Y. Fujishiro, T .Sato, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 844.
68. Y. V. Kolenko, V. D. Maximov, A. A. Burukhin, V. A. Muhanow, B. R. Churagulov, *Mat. Sci. Engin. C* 23 (2003) 1033-1038.
69. K. Yanagisava Y. Yamamoto, O. Feng, N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825.
70. C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 4 1246.
71. U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276.
72. Y. Suwa, M. Inagaki, S. Naka, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1397.
73. F. Izumi, Y. Fujiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, (1976) 709.
74. H. Nishizawa, Y. Aoki, *J. Solid Stat. Chem.* 56 (1985) 158.
75. K. N. P. Kumar, J. Kumar, K. Keizer, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1396.
76. E. G. Liniger, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 408.
77. L. H. Edelson, A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 225.
78. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, S. Morooka, *Nature* 358 (1992) 48.

79. H. Zhang, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* 84 (1999) 528.
80. R. K. Penn, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* 84 (1999) 871.
81. S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.* 10/10 (2000) 2388.
82. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
83. K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7781.
84. A. Pottier, C. Chanéiac, E. Tronc, L. Mazerolles, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 11 (2001)
85. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 59.
86. K. Yanagisawa, T. Yamamoto, O. Feng. N. Yamasaki, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 825.
87. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566.
88. H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Mutsuoka, H. Mitsushio, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 343.
89. E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiva, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 11.
90. S. Somya T. Akiba *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
91. S. Ito, S. Yoshida, T. Watanabe, *Chem. Lett.* 1 (2000) 70-77.
92. J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* 11/10 (1999) 2770.
93. M. J. Mayo, M. Ciftcioglu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206 (1991) 545.
94. E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 302.
95. J. Ragai, W. Lotfi, *Colloid Surf.* 61 (1991) 97.
96. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío and M. Macías, *Applied Catalysis B: Envir* 100(1-2) (2010) 346-354.
97. E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío and J. Pérez Peña, *Appl. Catal. A: General* 411-412 (2012) 153-159.
98. C. C. Yang, S. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2851–2856.
99. H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5261–5266.
100. C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 222 (2004) 152–166.
101. G. Munuera, F. Moreno, F. Gonzalez, in: J.S. Anderson, M. W. Roberts, F. S. Stone (Eds.), *Reactivity of Solids*, Chapman Hall, London, 1972.

102. M. Primet, P. Pichat, M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1216-1220.
103. C. Morterra, A. Chiorino, F. Boccuzzi, E. Fisicaro, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* 124 (1981) 211.
104. G. Martra, *Appl. Catal. A: General* 200 (2000) 275–285.
105. V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.* 16 (1988) 89.
106. H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 113-118.
107. R. I. Bickley, *J. Solid Stat. Chem.* 92 (1991) 178-190.
108. K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett* 187 (1991) 73-76.
109. B. Sun, A. V. Vorontsov, P. G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151.
110. C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606.
111. E. Wahlstrom, E. K. Vestergaard, R. Shaub, A. Ronnau, M. Vestergaard, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Science* 303 (2004) 511.







**4 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4-D A ESCALA DE LABORATORIO BAJO RADIACIÓN ARTIFICIAL.**



## 4 Degradación fotocatalítica del 2,4-D a escala de laboratorio bajo radiación artificial

### 4.1 Introducción

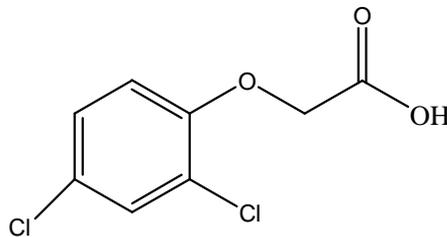
#### 4.1.1 Utilización y Fuentes de contaminación

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético frecuentemente llamado 2,4-D (Nº CAS 94-75-7) es un principio activo que se incorpora en las formulaciones de los pesticidas, es selectivo y actúa por contacto. Pertenece al grupo molecular de los *clorofenoxi*. Es usado intensivamente en todo el mundo para la eliminación de las malas hierbas en la agricultura, es decir, como herbicida. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA) más de 1500 pesticidas y herbicidas contienen el 2,4-D como ingrediente mayoritario (1,2). En Senegal, este herbicida es el más usado en la agricultura intensiva, particularmente en la valle del río para eliminar las malas hierbas asociadas a los cultivos de arroz, de maíz, de caña de azúcar, de tomate etc. En general, mezclado con el propanil, el 2,4-D se encuentra a un precio muy accesible en Senegal (7.5 €·L<sup>-1</sup>), encontrándose en la mayoría de las ocasiones, fuera del circuito de vigilancia de los Servicios de Control de los Productos Fitosanitarios.

El ácido 2,4-D (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, pKa=2.9), tiene un peso molecular de 221.04 g·mol<sup>-1</sup> y con carácter general, es soluble en disolventes orgánicos. Su solubilidad en agua es alrededor de 900 ppm a 25 °C (3). Por su disponibilidad y su frecuencia de uso en los cultivos del delta del Río Senegal, donde se encuentra el Lago de Guiers (principal fuente de agua dulce de la capital Dakar), el 2,4-D se puede incorporar al medio ambiente a través de los efluentes de la industria agrícola, donde queda en el suelo prácticamente “libre” debido a su escasa capacidad de adsorberse sobre éste. También puede incorporarse mediante las escorrentías o vehiculado en las aguas naturales. Otras posibles fuentes que pueden introducir este contaminante al medio son aquellas que se originan a través de los procesos de lavado de contenedores y

de los equipos de dosificación y, por supuesto, hay que contabilizar la más que posible lixiviación hacia las aguas subterráneas (4).

El herbicida se elimina del medioambiente por biodegradación según diferentes mecanismos o por fotólisis, transformándose principalmente en 2,4-diclorofenol (5,6) que es mucho más tóxico. Su tiempo de vida media puede variar de 20 a 120 días en condiciones anaeróbicas (7), por tanto su persistencia en agua depende del tipo de agua, de la luz solar, de la temperatura. El 2,4-D ha sido identificado como un contaminante muy peligroso de las aguas subterráneas y superficiales (8,9). La concentración máxima permitida en agua potable es de 0.1 ppm (10).



**Figura 1.** Estructura molecular del ácido 2,4-D

#### 4.1.2 Toxicología

La toxicidad por exposición oral o cutánea al 2,4-D es de categoría 3 o 4 según la ARLA y la EPA (11,12). Sin embargo su forma ácida y sal son muy irritantes para los ojos (categoría 1) mientras que su forma éster exhibe una menor toxicidad. Los síntomas de una exposición importante al 2,4-D son principalmente una sensación de ardor en la garganta y en el pecho, una pérdida de peso, hemorragia gastrointestinal, efectos neurológicos en el sistema nervioso (parálisis, etc.) (13, 14,15).

En el caso de los animales, la intoxicación va acompañada de caquexia (pérdida extrema de peso) y daños severos en el hígado, los riñones, los

ovarios, los pulmones y el útero (11,16). También el 2,4-D puede actuar como disruptor de la molécula adenosin trifosfato del cuerpo (17) o como disruptor endocrino (18).

Un número importante de trabajo ha sido dedicado al efecto teratogénico, neurotóxico, citotóxico, inmunosupresivo y hepatotóxico del 2,4-D (19, 20, 21).

En cuanto a los efectos teratogénicos se han observado anomalías, esqueléticas en fetos de animales de experimentación (ratas y conejos) mientras las madres experimentaban ligera caquexia (22, 23). En cuanto a la reproducción humana, una exposición importante puede provocar abortos, o también ser causa de mortalidad perinatal (nacidos muertos o al cabo de la primera semana de vida). Además, la exposición del hombre o la de los niños, que viven en lugares con alto impacto de este contaminante debido a las actividades agrícolas intensivas, pueden experimentar efectos negativos sobre sus órganos reproductores, mediante una disminución en la producción de esperma y/o mediante la aparición de alteraciones genéticas en los espermatozoides (24, 25, 26, 27).

### **4.1.3 Antecedentes**

El número de trabajos dedicados a la degradación del 2,4-D y de su principal intermedio es una prueba de especial atención que la comunidad científica ha dedicado a la eliminación de este herbicida. En efecto, se han aplicado varios tratamientos, ya de forma independiente o combinados, para la degradación de este herbicida incluidos fenton (28), radiación ionizante (29), Microondas/UV (30), fotoelectrocatalisis (31), adsorción (32), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerado in situ (33), sinergia entre ozonización y fotocatalisis (34), degradación aeróbica (35), degradación mecanoquímica combinada con adsorción (36), ultrasonido combinado con Fenton avanzado AFP (37), UV inducido (38), ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (39).

En este ámbito, se han publicado muchos estudios también al empleo de la Fotocatálisis Heterogénea:

- En un reciente trabajo, se ha estudiada la degradación del 2,4-D bajo luz visible con generación simultánea de hidrogeno usando un fotocatalizador basado en una mezcla constituida por  $WO_x/TiO_2$ , 3%<sub>wt</sub> de  $WO_x$  (40).
- Shankar y colaboradores han depositado  $TiO_2$  comercial (P25) sobre zeolita para fotodegradar el 2,4-D y obtuvieron una buena eficiencia con respecto a los fotocatalizadores comerciales usados directamente (41).
- En un trabajo de Kamble y colaboradores han publicado que es posible fotodegradar el 2,4-D usando un Fotorreactor Discontinuo de Radiación Solar Concentrada y  $TiO_2$  comercial del tipo P25 (42).
- Singh y colaboradores han comparado el fotocatalizador comercial P25 con otros comerciales (UV100, PC500 y TTP) en la fotodegradación del 2,4-D bajo radiación UV (43).
- La bibliografía también recoge (44, 45) la síntesis de nuevos tipos de fotocatalizadores dopados con óxidos mixtos ( $TiO_2-CeO_2$  y  $In_2O_3-TiO_2$ ), probados con éxito en la fotodegradación del 2,4-D.
- Se han sintetizado también fotocatalizadores basados en óxidos de manganeso (46), óxidos de circonio dopado con metales (Mn, Fe, Co, Ni y Cu) (47,48) y probados eficazmente en la fotoeliminación del 2,4-D.

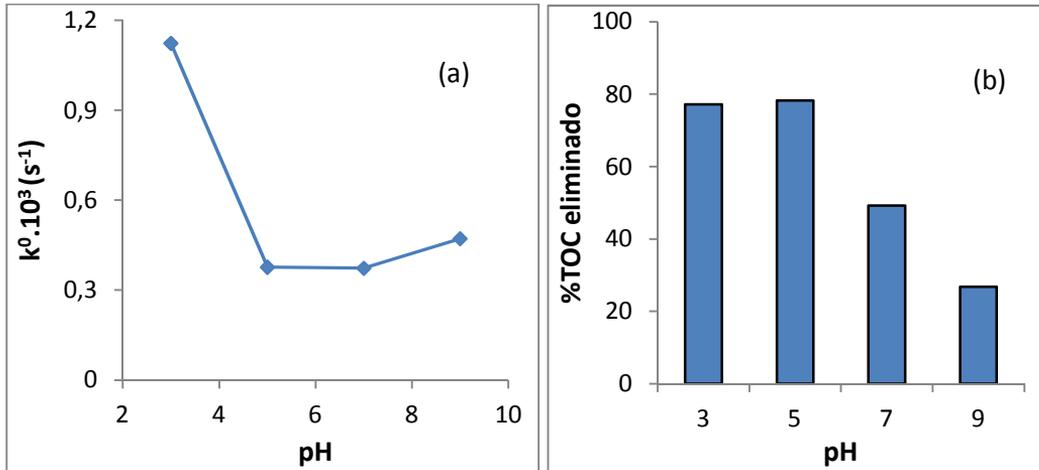
En este capítulo, se desea comparar la eficacia de un fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio mediante el método citrato-sol-gel y basado en  $TiO_2$  (ECT-1023t), con el comercial P25, tanto desde el punto de vista de la fotodegradación, la mineralización y la destoxificación de aguas contaminadas por dicho herbicida. En trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación (49), el fotocatalizador ECT-1023t ha sido probado en la fotodegradación y destoxificación de compuestos fenólicos, comprobándose que, para estos casos, ha sido más eficiente que el comercial P25.

## 4.2 Fotocatalizador P25

### 4.2.1 Efecto del pH del medio

El pH del medio es un parámetro muy importante en los procesos de adsorción, de degradación y de mineralización dentro de la Fotocatálisis Heterogénea. Se ha estudiado la adsorción, la fotodegradación y mineralización del 2,4-D con P25, a diferentes valores de pH constante durante toda de reacción comprendidos entre 3 y 9. Para los valores 3 y 9, el pH inicial no cambia mucho durante toda la cinética. Gotas de ácido sulfúrico y hidróxido sódico fueron usados para regular los valores de pH 7 y 9 teniendo cuenta no diluir mucho la disolución. En la Figura 2a, se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden en función del pH de la reacción. Se observa una disminución gradual de los valores de las constantes cinéticas aparentes de degradación con el aumento del pH siguiendo la tendencia  $\text{pH } 3 > \text{pH } 5 \sim \text{pH } 7 \sim \text{pH } 9$ .

En la Figura 2b, se muestran los porcentajes del contenido en carbono orgánico total que han sido eliminados del medio de reacción (mineralización del contaminante) en función de los valores de pH. Se observa que la mineralización se comporta de una forma casi análoga a la fotodegradación,  $\text{pH } 3 \sim \text{pH } 5 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9$ . Observando dichos resultados, se aprecia que el óptimo de pH para la mineralización está alrededor de 5, con un porcentaje de 78.24% frente a 77.23% para el valor de 3, y para un tiempo de Fotocatálisis de 2 h. A valores de pH 7 y 9, los porcentajes de TOC eliminados son, respectivamente, 49.28% y 26.76%. Este resultado en este parámetro de mineralización puede correlacionarse con la fotodegradación de los intermedios y principalmente la del mayoritario, 2,4-DCF (2,4-Diclorofenol).

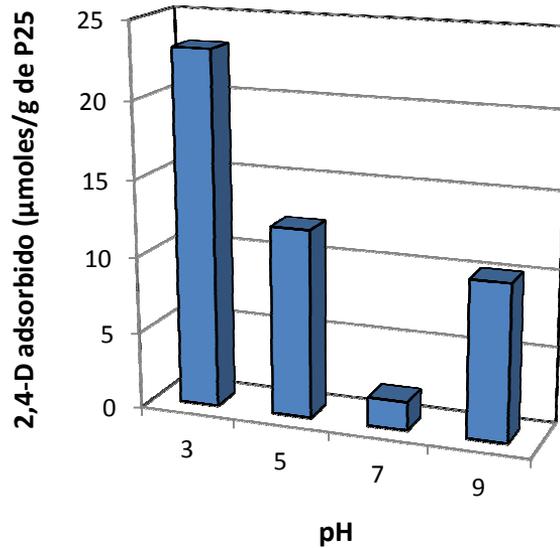


**Figura 2:** Velocidad inicial aparente de degradación del 2,4-D (a) y %TOC eliminado en 120 min (b) en función del pH de la reacción ( $C_0=0.53\text{mM}$ ,  $[\text{Catalizador}] = 1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25).

Por otro lado, el número de moles de 2,4-D adsorbidos sobre la superficie del P25, sigue la misma tendencia que la fotodegradación en función del pH, disminuyendo con el aumento del pH del medio como se puede apreciar en la Figura 3. Se han encontrado resultados similares en la bibliografía durante la fotodegradación del 2,4-D (50, 51) y para la fotodegradación del ácido oxálico (52). Así, se ve claramente que la fotodegradación del 2,4-D en presencia de P25 está muy correlacionada con la etapa de adsorción sobre el fotocatalizador (semejanza entre las 2 curvas). Parece que a usando valores de pH por encima del pKa del 2,4-D (pKa 2.9), tanto la cantidad adsorbida sobre el P25 como la constante aparente de primer orden de degradación del 2,4-D disminuyen de manera drástica. De este comportamiento se sugiere una interpretación electrostática. A valores de pH mayores que el pKa del contaminante, éste se encuentra preferentemente en su forma aniónica (2,4-diclorofenoxiacetato). Además, si los valores de trabajo se encuentran por encima del valor de pH que corresponde con el potencial de carga cero de la superficie del fotocatalizador P25 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  P25 entre 5.6 y 6.4), esto es,  $\text{pH} >$

$\text{pH}_{\text{pzc}}$  (53, 54), la superficie del fotocatalizador presumiblemente estaría cargada negativamente y positivamente, en caso contrario. En consecuencia, la evolución observada estaría de acuerdo con el efecto del pH sobre el equilibrio ácido-base para la superficie del fotocatalizador y para las formas predominantes del contaminante en disolución. Por tanto, el aumento del valor del pH en la disolución, provoca un déficit cada vez mayor de cargas positivas en la superficie del catalizador con dicho aumento, incrementándose de esta forma las repulsiones electrostáticas entre el anión acetato del 2,4-D y la superficie del P25. De ahí que correlativamente, la adsorción y la velocidad de fotodegradación del 2,4-D disminuyan con el aumento del pH. Teniendo en cuenta que las repulsiones están menos favorecidas a pH 3, la adsorción y la fotodegradación del 2,4-D son más favorables bajo estas condiciones.

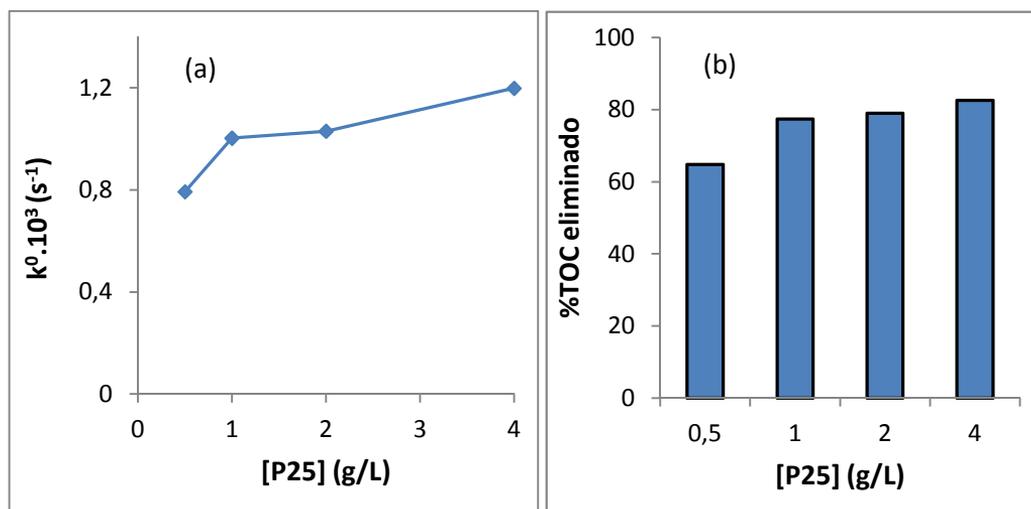
En conclusión, en el rango de pH estudiado, la etapa de adsorción juega un importante papel en la fotodegradación sobre el P25, y tanto ésta como la adsorción del 2,4 D dependen fuertemente de los valores de pH establecidos; además, la fotodegradación parece producirse por la formación de radicales fenoxiacetatos a todos los valores de pH, tal y como sucedía en el caso del ácido hidroxibenzoico (55). En cuanto a las condiciones óptimas de pH para la adsorción, la fotodegradación y la mineralización del principal intermedio del contaminante 2,4-D, 2,4-DCF ( $\text{pK}_a=7,44$ ), usando como fotocatalizador el P25 se han obtenido a pH 5 (56).



**Figura 3:** Moles de 2,4-D adsorbidos en oscuridad en función del pH ( $C_0=0.53$  mM,  $[\text{Catalizador}] = 1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25)

#### 4.2.2 Efecto de la carga de fotocatalizador en el reactor

La velocidad de la reacción de fotodegradación en función de la carga de fotocatalizador es un factor muy importante en el proceso de tratamiento fotocatalítico (50, 57). Un incremento en la carga de catalizador, generalmente, se asocia con un aumento de la cantidad de sustrato adsorbida, lo que origina un aumento en la velocidad de fotodegradación. En figura 4, se ha graficado la fotodegradación y el porcentaje de mineralización en 2 horas de 0.53 mM de 2,4-D con P25 variando la carga de fotocatalizador entre 0.5 y 4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura 4:** (a) Efecto de la carga de P25 sobre la cinética de degradación del 2,4-D y (b) el %TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.53 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=3$ , carga P25=0.5-4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

A través la figura 4a se puede ver que  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  es la carga óptima de fotocatalizador para la degradación de 0.53 mM de 2,4-D a pH 3. Se han obtenido resultados similares en la fotodegradación de los ácidos fenoxiacético (PAA) y 2,4,5 -triclorofenoxiacético (2,4,5-TCPAA) con P25, UV100 y PC500 (58). Sin embargo, se observa un pequeño incremento en el caso de la carga con  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , aunque, desde un punto de vista práctico y económico, no se justifica trabajar con esa carga. Así se ha decidido, en el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral, establecer que la carga óptima del fotocatalizador P25 es  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para la fotodegradación y mineralización de efluentes acuosos de 2,4-D con un valor de concentración de 0.53 mM.

El aumento de la carga, lleva aparejado un incremento en el número de centros activos para la adsorción. Valores mayores a la carga considerada óptima, pueden provocar una disminución en la velocidad en los procesos estudiados debido a la saturación de los centros activos de adsorción o a un efecto de dispersión de la luz por parte de las partículas de fotocatalizador en suspensión (59, 60). Esta dispersión origina la correspondiente reducción en el número de fotones que llegan a la superficie del fotocatalizador, lo que provoca

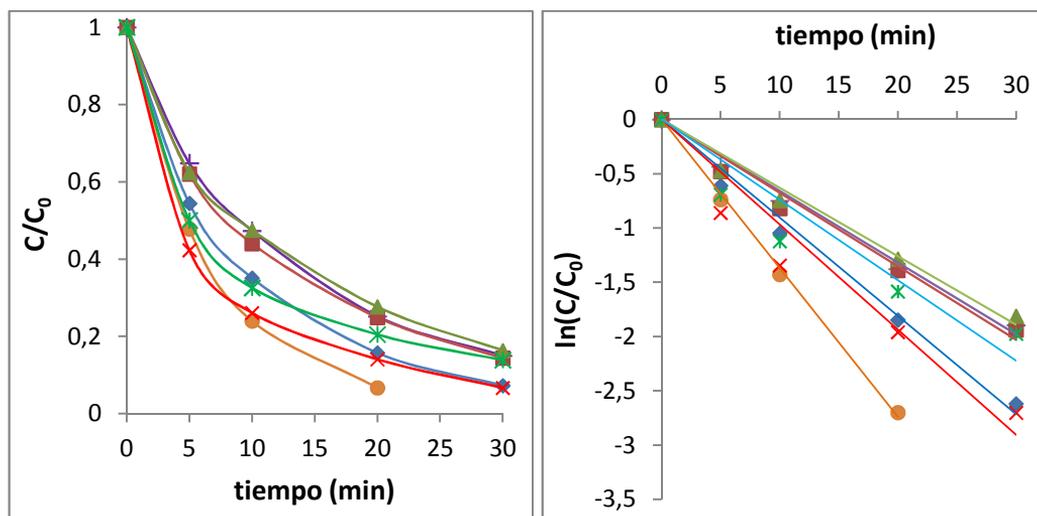
la disminución en la concentración de radicales hidroxilos. Además, se sabe que la vía de la fotodegradación del 2,4-D con P25 se efectúa por mecanismo de reacción mediante radicales  $\cdot\text{OH}$  (61). En este caso, se produce un aumento en el número de agregados particulados de fotocatalizador, que conducen a una disminución de la superficie disponible para la absorción de luz y, en consecuencia, se produce una disminución en los valores de velocidad de fotodegradación (62).

La carga óptima en  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  queda también justificada observando también la velocidad de mineralización del 2,4-D en 120 min. Como se ha mencionado anteriormente, la mineralización del 2,4-D está muy relacionada con la de su intermedio mayoritario el 2,4-DCF.

#### **4.2.3 Efecto de la concentración inicial de 2,4-D**

Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial sobre la fotodegradación del 2,4-D a pH 3 con fotocatalizador P25 en un rango de concentraciones iniciales que van desde 0.1325 a 1.325 mM (Figura 5).

En la Tabla 1, se muestran los valores de las constantes aparentes de primer orden obtenidas de las pendientes de las gráficas  $\ln(C/C_0)$  vs tiempo (véase la gráfica de la derecha en la Figura 5). A partir de los mencionados valores, se aprecia una disminución en la constante aparente con el aumento de la concentración inicial de 2,4-D, siendo esta disminución más intensa en los valores de concentración inicial más pequeño. A valores más altos de concentración inicial la disminución se hace menos intensa, alcanzando finalmente un valor prácticamente constante. Este comportamiento se corresponde con el mecanismo dual tipo Langmuir-Hinshelwood, donde en condiciones de concentración de sustrato (contaminante) elevadas, para una cantidad fija de fotocatalizador, la producción de radicales hidroxilo permanece constante por saturación de los centros activos del fotocatalizador (63).



**Figura 5:** Perfiles de concentración relativos en la cinética de degradación del 2,4-D para diferentes concentraciones iniciales ( $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  P25,  $\text{pH}=3$ ): (●)  $0.1325 \text{ mM}$ , (◆)  $0.265 \text{ mM}$ , (+)  $0.3975 \text{ mM}$ , (■)  $0.53 \text{ mM}$ , (×)  $0.795 \text{ mM}$ , (▲)  $1 \text{ mM}$ , (\*)  $1.325 \text{ mM}$ .

En resumen, a elevados valores de concentración de 2,4-D la cantidad de radicales hidroxilos que se pueden producir para una cantidad de fotocatalizador dada y para una radiación luminosa fija, no es suficiente para fotodegradar el contaminante en esas condiciones (64). A altas concentraciones de contaminante, la competición con los intermedios fotogenerados por los centros activos de adsorción se va a convertir, con total seguridad, en un factor de disminución en la velocidad de fotodegradación. Esto se pone de manifiesto observando los perfiles de concentración linealizados a cinéticas de primer orden para el 2,4 -D, donde se aprecia una importante disminución en los valores de los coeficientes de determinación de la estimación lineal de la constante cinética, debido al cambio de mecanismo de reacción que experimenta el proceso al intervenir en la Fotocatálisis sustratos intermedios competidores. Esta competencia de los intermedios con el compuesto parental provoca importantes desviaciones en los puntos experimentales con respecto al modelo log-lineal que establece la cinética de primer orden.

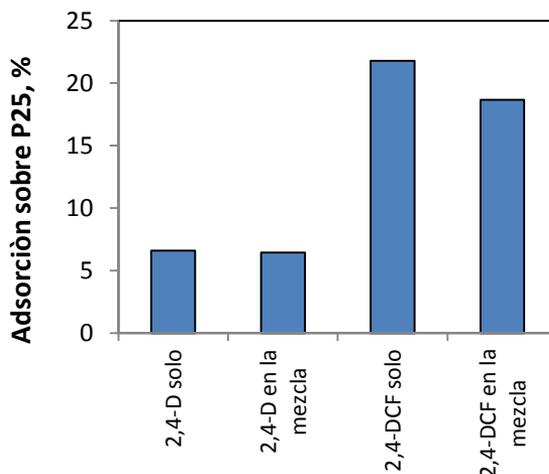
A la luz de los resultados obtenidos se piensa en una posible competición por los centros activos del fotocatalizador en la fotodegradación entre el 2,4-D y su intermedio mayoritario, siendo éste de más lenta fotodegradación. A partir de esas observaciones se ha decidido estudiar el efecto de la presencia del 2,4 -DCF al principio de la reacción en la adsorción y posterior fotodegradación del 2,4-D con P25 a pH 3.

**Tabla 1:** Valores de constantes aparentes de primer orden de degradación del 2,4-D ( $k^0$ ) a diferentes concentraciones iniciales.

$C_0$ (mM)	$k^0 \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$
0.1325	2.283	0.9981
0.265	1.498	0.987
0.3975	1.093	0.9872
0.53	1.102	0.9785
0.795	1.61	0.9239
1	1.025	0.9777
1.325	1.165	0.8646

#### 4.2.4 Interacción entre el 2,4-D y el intermedio mayoritario el 2,4-DCF

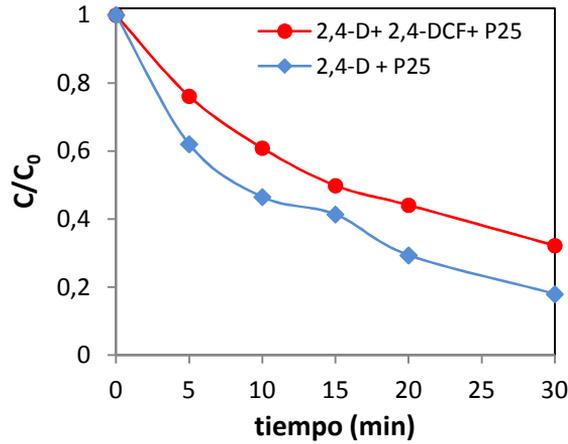
Para estudiar el efecto de la presencia del 2,4-DCF sobre la degradación del 2,4-D se ha procedido a preparar una mezcla, en igual proporción en concentración (0.53 mM), de los dos compuestos al principio de la reacción. Se ha dejado la mezcla en agitación y en oscuridad durante una hora en presencia de P25 1 g·L<sup>-1</sup> con objeto de estudiar la adsorción del 2,4-D en presencia de su intermedio preferente. Se ha graficado el porcentaje de 2,4-D adsorbido sobre el P25 en presencia y en ausencia del 2,4-DCF (Figura 6).



**Figura 6.** Porcentaje de 2,4-D y 2,4-DCF adsorbido cuando están solos o mezclado al principio,  $C_0(2,4-D)=C_0(2,4-DCF)=0.53 \text{ mM}$ ,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  P25, pH 3

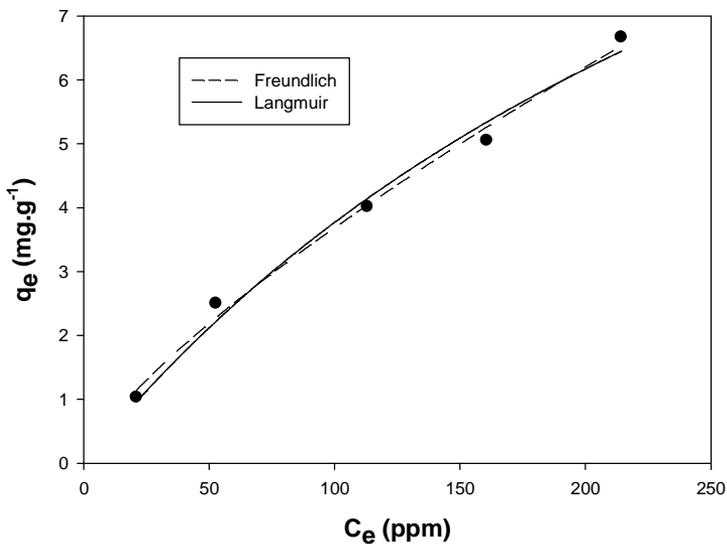
A partir de la Figura 6 se puede apreciar que no hay compencia en lo que a la adsorción se refiere, entre el 2,4-DCF y su parental, que el 2,4-D se adsorbe de la misma manera en ausencia o en presencia de su intermedio mayoritario, aunque el 2,4-DCF se adsorbe muchísimo más que el 2,4-D sobre el P25.

No obstante, como se puede apreciar en la Figura 7, la presencia del intermedio 2,4-DCF al principio de la cinética afecta negativamente a la eliminación del 2,4-D, provocando una ralentización apreciable en la velocidad del proceso, lo que se aprecia significativamente en la disminución en el valor de su constante aparente de primer orden de fotodegradación  $k^0$  desde  $1.12\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $0.68\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Esta disminución en la constante se podría achacar a la insuficiente cantidad de radicales hidroxilos para el 2,4-D en presencia de su intermedio mayoritario, y sobre todo, al principio de la cinética, cuando se sabe que el intermedio se elimina muy lentamente del medio de reacción en las suspensiones con P25.



**Figura 7.** Cinética de degradación del 2,4-D cuando está solo o mezclado con 2,4-DCF al principio ( $C_0(2,4-D)=C_0(2,4-DCF)=0.53\text{ mM}$ ,  $P25=1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 3$ )

#### 4.2.5 Estudios de adsorción: Aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich



**Figura 8.** Isotherma de adsorción de Langmuir y Freundlich de 2,4-D en  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  sobre P25.

Se ha estudiado, una serie de ensayos de adsorción con diferentes concentraciones iniciales de 2,4-D en un rango de 22.1 ppm (0.1 mM) hasta 221.04 ppm (1 mM) sobre P25 como fotocatalizador. En la Figura 8, se presenta la isoterma de adsorción del 2,4-D sobre P25. En dicha Figura se observa una disminución progresiva de las diferencias entre la cantidad máxima de 2,4-D adsorbido sobre la superficie del P25 cuando aumenta la concentración inicial de 2,4-D. Sin embargo, el “plateau” característico debido a la saturación de los centros de adsorción no se alcanza en el rango de concentración estudiado. A partir de las ecuaciones linealizadas de los modelos de Langmuir y Freundlich hemos obtenido los valores de los parámetros ajustados de las dos isotermas ( $Q_0$ ,  $b$ ,  $K_F$  y  $n$ ) con buenos coeficientes de correlación usando el programa Sigma Plot 11.0 (Tabla 2).

**Tabla 2.** Parámetros obtenidos de la modelización de la isoterma de adsorción de 2,4-D a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

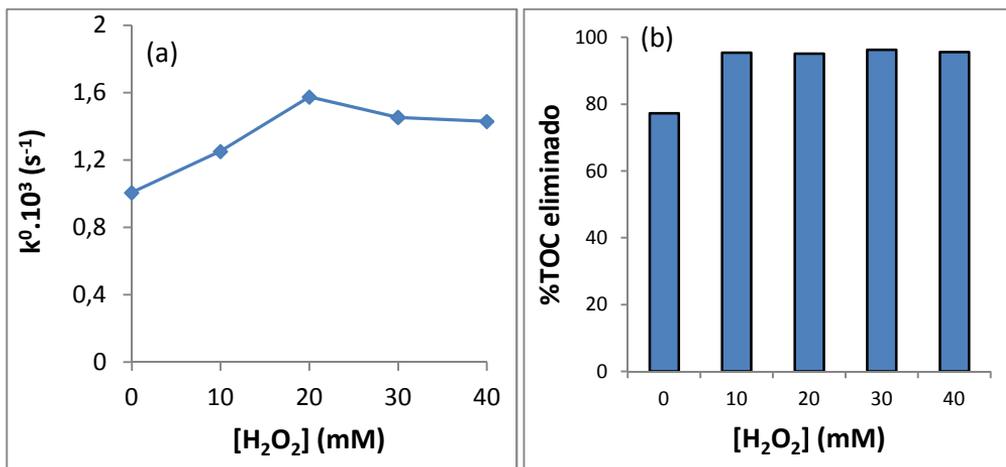
Constantes de Langmuir	
$Q_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	17.0232
$b$ (ppm <sup>-1</sup> )	0.00284
$r^2$	0.9840
Constantes de Freundlich	
$K_F$ (ppm <sup>-1</sup> )	0.116
$n$	1.3314
$r^2$	0.9913

La constante de adsorción en oscuridad del modelo de Langmuir da un valor de 0.284 (10<sup>-2</sup> ppm<sup>-1</sup>). El modelo de Freundlich da un valor de  $n$  ligeramente superior a 1 ( $n=1.3314$ ). Estos dos parámetros se pueden

interpretar como que el 2,4-D presenta una adsorción ligeramente favorable sobre el P25, por tanto, es de prever que exista una interacción moderadamente débil entre el 2,4-D y los centros de adsorción del P25.

#### 4.2.6 Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico

##### 4.2.6.1 Peróxido de hidrógeno



**Figura 9.** Efecto de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-40mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) del 2,4-D ( $C_0 = 0.53$  mM,  $1$  g·L<sup>-1</sup> P25 ; pH= 3)

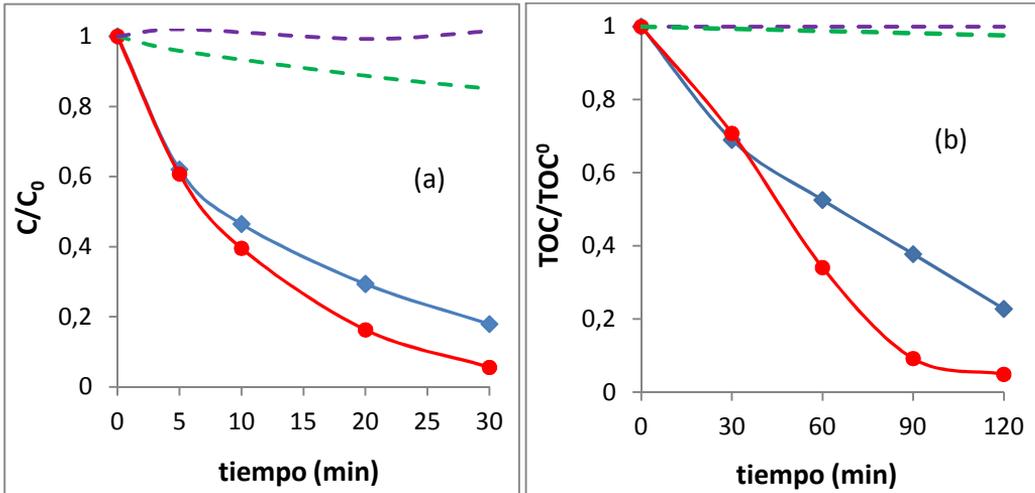
La adición de peróxido de hidrogeno es un procedimiento habitual dentro de la Fotocatálisis y, en muchas ocasiones, conduce a una importante mejora en los rendimientos de la Fotocatálisis Heterogénea (65, 66). En Figura 9, se ha representado los resultados que se han obtenido, tanto en fotodegradación como en mineralización, (a) y (b), respetivamente, al añadir diferentes cantidades de peróxido de hidrogeno (0-40 mM) al proceso de fotodegradación del 2,4-D con P25 como fotocatalizador.

Como se puede apreciar en la Figura 9a, se ve una relativa mejora en el valor de la constante aparente de primer orden de degradación del 2,4-D con P25 pasando de  $1.01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $1.57 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en ausencia y en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para un contenido de 20 mM. Dicho valor de concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se convierte de esta manera en el óptimo, dado que un aumento adicional en este coadyuvante no supone ninguna mejora en el valor de la constante aparente de fotodegradación del 2,4-D, sino más bien al contrario. No obstante, en la mineralización, se aprecia que basta, tan sólo, un contenido de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 10 mM, para alcanzar el óptimo en este parámetro (95.41% de eliminación del TOC inicial en 2 h). Como se había mencionado con anterioridad, en la mineralización se debe tener en cuenta la desaparición completa del intermedio mayoritario el 2,4 - DCF, por tanto 10 mM de peróxido fueron suficientes para llegar al óptimo de mineralización de este intermedio mayoritario, y de los otros intermedios minoritarios asociados con estos procesos ya estudiados para dicho intermedio en presencia de P25 y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (71).

El efecto peróxido se acentúa más sobre los intermedios que sobre el compuesto parental, lo que puede ser apreciado observando la Figura 10b. En dicha Figura, y en ausencia de peróxido, se observa una rápida caída en los valores del TOC durante los primeros 30 minutos, y posteriormente, una evolución más lenta, ocasionada probablemente por los valores más pequeños en la velocidad de desaparición del 2,4 – DCF, y la de los otros intermedios minoritarios. La adición de peróxido acelera el proceso de fotodegradación y mineralización más allá de los 30 minutos iniciales, lo que prueba que dicho coadyuvante actúa eficazmente sobre los intermedios del parental.

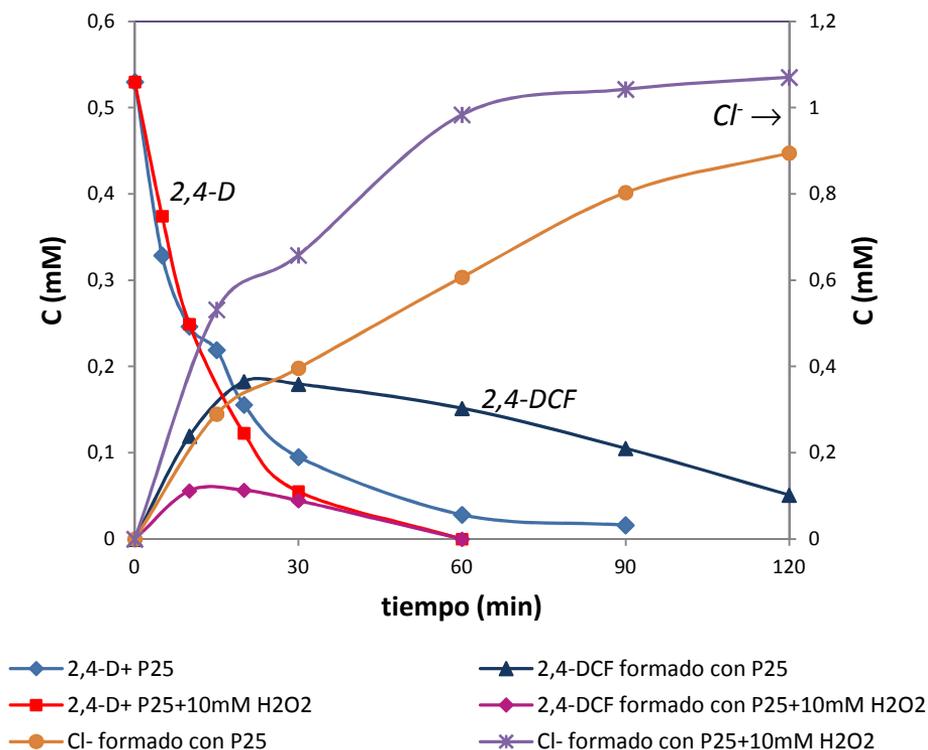
Con objeto de descartar la posible oxidación del 2,4-D con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con o sin luz y sin fotocatalizador, se han realizado estos estudios en presencia de 20 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados de estos ensayos se muestran en la Figura 10a y 10b, y en ellos se verifica que no se produce fotodegradación alguna en ausencia de luz, mientras que hay una ligera fotólisis asistida por el peróxido de aproximadamente un 15% en 30 minutos. Sin embargo la mineralización parece no producirse, en ausencia de luz, dado que el TOC prácticamente permanece

invariable. La mineralización en presencia de luz (fotólisis asistida por peróxido) es no significativa, aproximadamente un 3% en 2 h.



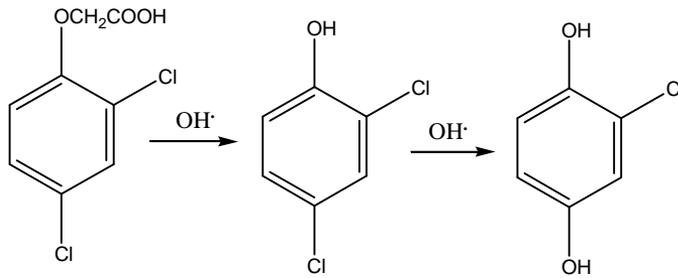
**Figura 10.** Comparación de los sistemas 2,4-D/P25/UV (◆), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/P25/UV (●), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (---), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (---) ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=20 mM)

#### 4.2.6.2 Evolución del 2,4-DCF y de los cloruros formados durante cinética de degradación del 2,4-D en presencia y ausencia de $H_2O_2$



**Figura 11.** Perfiles de concentración del 2,4-D, de los cloruros y del 2,4 DCF formado en ausencia y presencia de 10 mM de  $H_2O_2$  durante la irradiación de 0,53 mM de 2,4-D en presencia de  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25 a  $\text{pH} = 3$ .

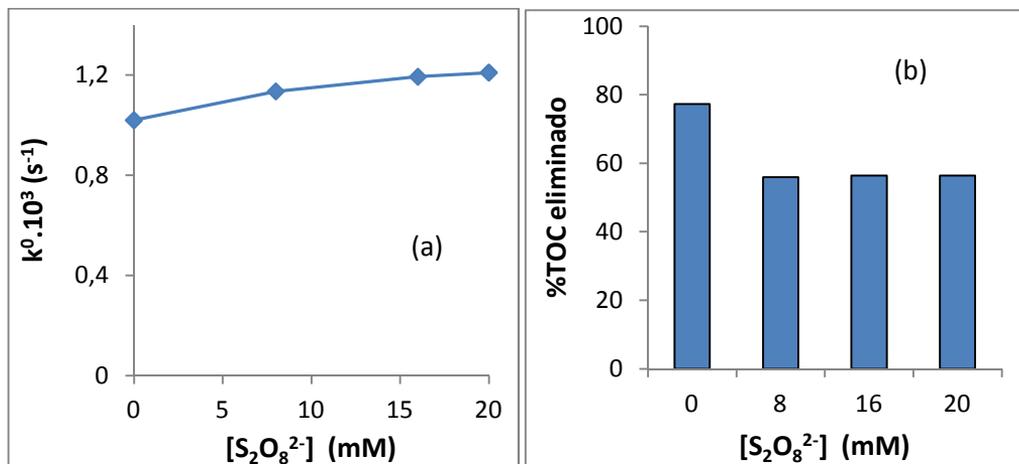
El principal intermedio identificado por HPLC durante la degradación del 2,4-D es el 2,4-DCF. La formación de este intermedio puede explicarse considerando el ataque de un radical  $\cdot\text{OH}$  sobre la cadena alquílica de la molécula de 2,4-D (51, 61). El perfil concentración del intermedio, del compuesto parental, y del ion inorgánico subproducto de la mineralización responden en conjunto al típico esquema de reacción en etapas en serie.



De acuerdo con Pelizzetti y colaboradores (76), el mecanismo de fotodegradación que está favorecido es el que transcurre a partir de la formación del radical  $\cdot\text{OH}$ . En la Figura 11, se muestran los perfiles de concentración del 2,4-DCF y de los cloruros formados durante la cinética de fotodegradación del 2,4-D con P25 a pH 3, en presencia y en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mM). Se observa con claridad que la eliminación del 2,4- DCF es mucho más rápida en presencia de peróxido, a los 60 minutos de experiencia se rebaja toda la señal correspondiente al 2,4- DCF por debajo de los umbrales de las señales mínimas detectables en presencia de peróxido, mientras que sin este coadyuvante, en ese tiempo, queda un 83% del máximo de 2,4- DCF formado.

Se observa también que se elimina todo el compuesto parental a los 60 minutos en presencia de peróxido mientras que queda alrededor de un 5% del 2,4-D inicial en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el mismo tiempo. Además, en presencia del peróxido se consigue la conversión completa (estequiométrica) con respecto a los cloruros contenidos en el 2,4-D en tan sólo una hora de degradación, mientras que el doble de tiempo de irradiación se necesitó para llegar a una conversión del 86% en cloruros en ausencia de peróxido. Estos resultados confirman lo que se ha mencionado anteriormente acerca de la acción del peróxido de hidrogeno sobre el intermedio mayoritario y que se reflejaba en la evolución del TOC.

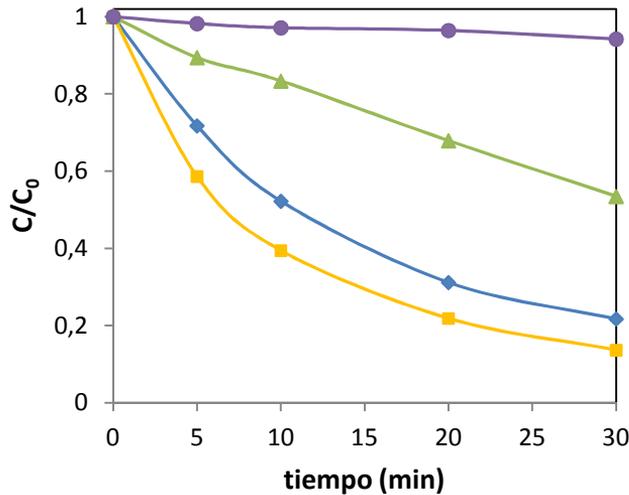
## 4.2.6.3 Peroxodisulfato sódico



**Figura 12.** Efecto de la adición de  $S_2O_8^{2-}$  (0-20 mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) del 2,4-D ( $C_0 = 0.53$  mM, Degussa P25  $1$  g·L<sup>-1</sup> pH 3)

El peroxodisulfato puede ser un agente oxidante beneficioso en la destoxificación fotocatalítica (67, 68) mediante la formación del radical sulfato que es, al igual que el radical hidroxilo, fuertemente oxidante ( $E^0 = 2.6$  V vs NHE). Ahora bien, los radicales derivan hacia el anión sulfato más estable, que se adsorbe sobre la superficie del fotocatalizador y provocan un efecto de inhibición sobre la fotodegradación (69, 70). Se ha estudiado, el efecto que provoca sobre la cinética de fotodegradación del 2,4-D la adición de peroxodisulfato. Esta adición se ha estudiado en el intervalo de concentración que va desde 0 a 20 mM. De acuerdo con la Figura 12a, el peroxodisulfato no mejora mucho la cinética de fotodegradación del 2,4-D, la constante cinética aparente mantiene prácticamente igual su valor para todas las adiciones de coadyuvante estudiadas. En cuanto a la mineralización, Figura 12b, se observa una merma apreciable en la misma, debido al efecto negativo del peroxodisulfato en los intermedios del 2,4-D principalmente sobre el 2,4-DCF (71).

También se han realizado ensayos para descartar la oxidación directa en ausencia de P25 con y sin luz. El peroxodisulfato en ausencia de P25 y sin luz no produce degradación alguna del 2,4-D, en presencia de luz observamos una fotodegradación del 47% en 30 minutos y una mineralización de 25% sobre el TOC inicial.

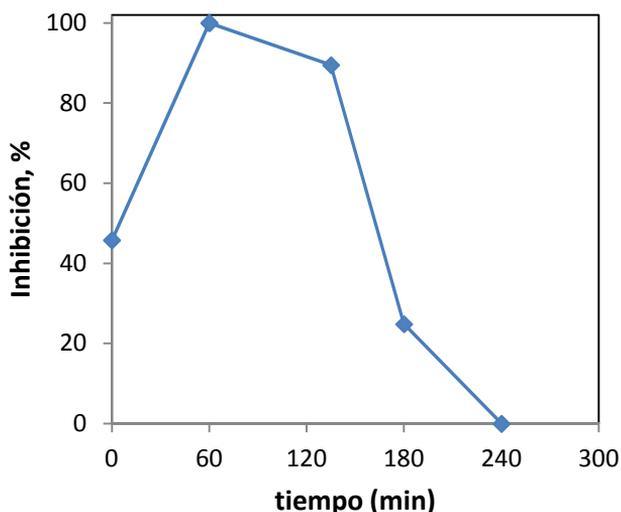


**Figura 13.** Comparación de los sistemas 2,4-D/P25/UV (◆), 2,4-D/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/P25/UV (■), 2,4-D/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/P25 (●), 2,4-D/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV (▲) ( $C_0=0.53$  mM,  $[S_2O_8^{2-}]=16$  mM, pH 3,  $1$  g·L<sup>-1</sup> de P25).

#### 4.2.7 Ensayos de toxicidad aguda

La determinación de la toxicidad es un parámetro clave para medir la eficiencia de un tratamiento fotocatalítico y se necesita el concurso de múltiples pruebas a realizar sobre diferentes organismos (sobre todo acuáticos) para que pueda considerarse reproducible y eficiente (72). Los análisis de toxicidad que se han realizado en este Trabajo de Tesis Doctoral se han llevado a cabo mediante el empleo de dos especies: la bacteria marina *Vibrio fischeri* (organismo unicelular) y la lenteja de agua *Lemna minor* (macrófito).

#### 4.2.7.1 Ensayo basado en la inhibición del crecimiento de la lenteja de agua *Lemna minor* (EN ISO20079:2006)



**Figura 14.** Evolución de la toxicidad sobre las lentejas de agua *lemna minor* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D ( $C_0=0.53$  mM, pH=3, P25  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

En la Figura 14, se ha representado la evolución de la toxicidad sobre las lentejas de agua de una disolución 0.53 mM del contaminante, sometida dicha disolución a la acción de la Fotocatalísis Heterogénea en presencia de P25 como fotocatalizador, a un pH de 3 y con una carga de  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . De acuerdo con lo observado en la mencionada Figura, se aprecia un aumento del porcentaje de inhibición con respecto al control y a la disolución inicial de 0.53 mM de 2,4-D (blanco) en la primera hora de tratamiento fotocatalítico: 100% de inhibición contra 45.80% para la disolución de 0.53 mM de 2,4-D antes del tratamiento fotocatalítico.

El aumento observado se debe, con toda probabilidad, a la generación de intermedios como el 2,4-DCF, mucho más tóxicos que el compuesto parental. Además, esta tendencia se mantiene durante las 2 horas de procesado siguiente, antes de disminuir hasta la eliminación total de la toxicidad

a las 3 ó 4 horas de tratamiento, coincidiendo con la eliminación total del medio de reacción del intermedio mayoritario, 2,4-DCF.

#### 4.2.7.2 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)

**Tabla 3.** Evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D ( $C_0=0.53$  mM, P25  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

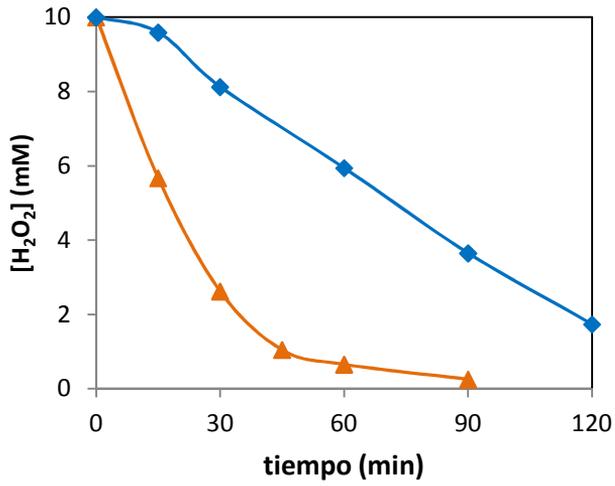
MUESTRA	pH3	pH5	pH3 +10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH5 +10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Inhibición, %	Inhibición, %	Inhibición, %	Inhibición, %
0 min	53,75	53,75	53,75	53,75
60 min	98,46	86.32	OFF CURVE	52,99 (15min)
120 min	93,02	42.94	OFF CURVE	52,77 (30min)
180 min	1,291	9.175	OFF CURVE	2,332 (45min)
240 min	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE (60min)

A la vista de los resultados obtenidos con este ensayo, y mostrados en la Tabla 3, se puede apreciar que éstos confirman integralmente los obtenidos con el ensayo realizado sobre la lenteja de agua. En efecto, a pH 3, se aprecia un aumento del porcentaje de inhibición en la primera hora de tratamiento (98.46%) que se mantiene durante las 2 horas siguientes antes de alcanzar el 0% de inhibición al cabo de 3 ó 4 horas de proceso fotocatalítico. Sin embargo a pH 5 se aprecia una mejora de la destoxificación de las muestras tratadas, debido seguramente a una desaparición más rápida del intermedio mayoritario, por tanto a una mejor mineralización a pH 5.

Visto el efecto positivo del coadyuvante peróxido en la fotodegradación y mineralización del 2,4-D, se ha considerado, también, pertinente estudiar la toxicidad a ambos pHs en presencia de este coadyuvante. Se observa en la Tabla 3 una eliminación total de la toxicidad de las muestras tratadas antes de la hora de reacción fotocatalítica tanto a pH 3 como a pH 5. Si se recuerda la Figura 11, perfiles de concentración de parental e intermedios orgánicos e inorgánicos, este tiempo se corresponde con la desaparición completa (por debajo de las señales mínimas detectables de los cromatógrafos líquidos empleados) del 2,4-D y de sus intermedios, y principalmente del mayoritario 2,4-DCF. Por tanto, se puede establecer una interesante correlación entre la destoxificación total de las muestras tratadas por Fotocatálisis y la desaparición del intermedio más tóxico del proceso 2,4-DCF.

El peróxido de hidrogeno es muy toxico para las bacterias *Vibrio fischeri*, por lo que para su eliminación posterior, hemos seguido su consumo tanto a pH 3 como a pH 5. El método que se ha empleado en la eliminación del peróxido remanente, durante la degradación fotocatalítica del 2,4-D con P25, y antes de llevar las muestras a los estudios de toxicidad con las bacterias marinas, es el de la catalasa.

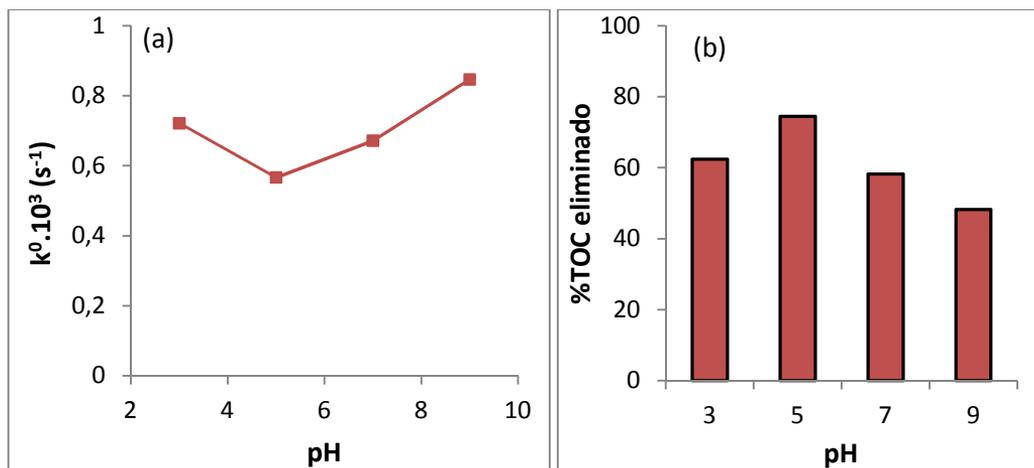
Se observa en la Figura 15 que el peróxido de hidrogeno se consume mucho más rápidamente a pH 5 que a pH 3. Este resultado es coherente cuando sabemos que el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está más acentuado sobre los intermedios y que el DCF y los intermedios minoritarios se eliminan mejor a pH 5.



**Figura 15.** Consumo del peróxido de hidrogeno durante la cinética de degradación del 2,4-D a pH 3 (◆) y pH 5 (▲) ( $C_0=0.53$  mM,  $P25=1g \cdot L^{-1}$ )

### 4.3 Fotocatalizador ECT-1023t

#### 4.3.1 Efecto del pH del medio



**Figura 16:** Velocidad inicial aparente de degradación del 2,4-D (a) y %TOC eliminado en 120 min (b) en función del pH de la reacción ( $C_0=0.53\text{mM}$ ,  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t).

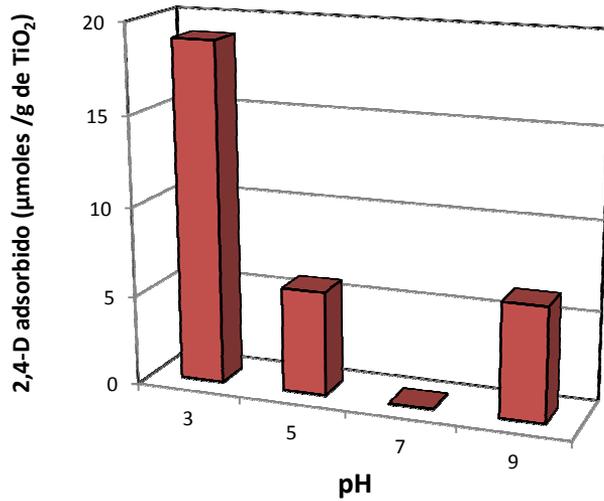
En la Figura 16a se observa que los valores de la constante cinética aparente de fotodegradación prácticamente son independientes con el pH aplicado, variando poco en función del pH en el rango de pH estudiado (entre 3 y 9). Un resultado similar fue obtenido por Zhang y colaboradores durante la fotodegradación del metamidofos en un rango de pH entre 4 y 10 usando un fotocatalizador dopado Re-TiO<sub>2</sub> (83).

En cuanto a la mineralización se observa una secuencia muy parecida a la que se observa en los estudios con P25: pH5 > pH3 > pH7 > pH9. El óptimo de TOC eliminado a los 120 min de fotocatálisis está en torno a un valor de pH de 5, con un valor de eliminación porcentual del 74.5%. Es decir, que los intermedios se eliminan más rápido para este valor de pH, como en el caso del fotocatalizador comercial P25, principalmente el 2,4-DCF (56). Como en el caso

del P25 la mineralización en presencia de ECT-1023t esta correlacionada a la desaparición del 2,4-DCF.

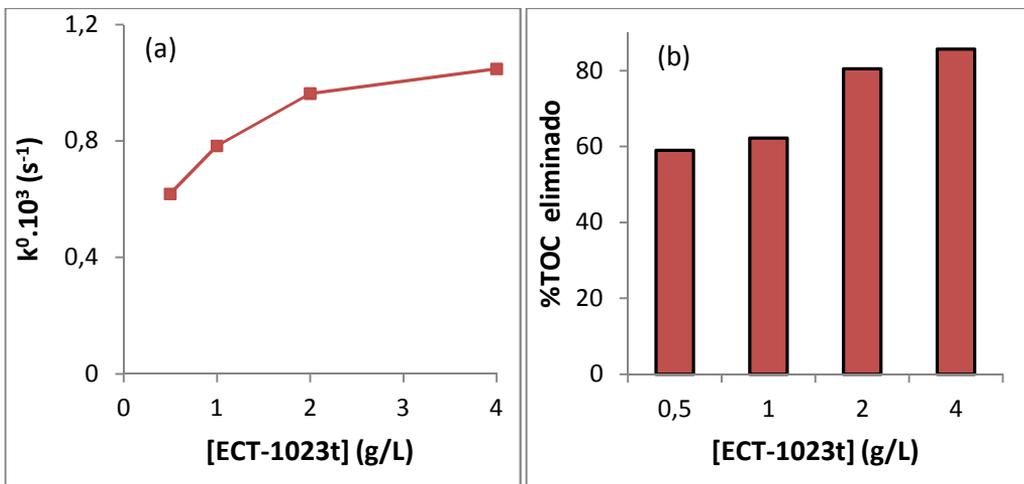
Por otro lado, la cantidad de 2,4-D adsorbido sobre la superficie del ECT-1023t disminuye a medida que crece el valor del pH aplicado inicialmente al medio de reacción, tal y como sucedía con el caso del P25 (Figura 17). Desde un punto de vista electrostático, se puede establecer la misma explicación que anteriormente se estableció en el caso del fotocatalizador P25. Para el ECT-1023t el valor del pH en el potencial de carga cero del fotocatalizador está comprendido entre 5.0 - 5.2 (resultado obtenido con agua y con nitrato de sodio  $10^{-3}$  mM como disolventes). A valores de pH superiores al  $pK_a$  del contaminante (2.9) e inferiores al del  $pH_{pzc}$  del ECT-1023t, la superficie del fotocatalizador estará con predominio de carga positiva y el contaminante en forma aniónica, por lo que se favorece en estas condiciones la adsorción por atracción electrostática, aunque ésta es débil de acuerdo con lo obtenido en los estudios de adsorción que están representados en la Figura 17.

De estas observaciones, se puede decir que para el caso de los estudios con el fotocatalizador ECT-1023t, cuya composición es mayoritariamente anatasa, la adsorción previa no es una etapa necesaria para la fotodegradación del 2,4-D, etapa que si era crucial para el caso de los estudios con P25. Aunque la fotodegradación del 2,4-D con ECT-1023t es prácticamente independiente con la variación del pH inicial de la reacción y que la mineralización con este fotocatalizador es ligeramente mejor a pH 5, se han realizado todas las otras etapas de optimización del resto de parámetros operacionales a pH 3 con el objetivo de comparar íntegramente el fotocatalizador ECT-1023t con el P25.



**Figura 17:** Moles de 2,4-D adsorbidos en oscuridad en función del pH ( $C_0=0.53$  mM,  $1g \cdot L^{-1}$  de ECT-1023t)

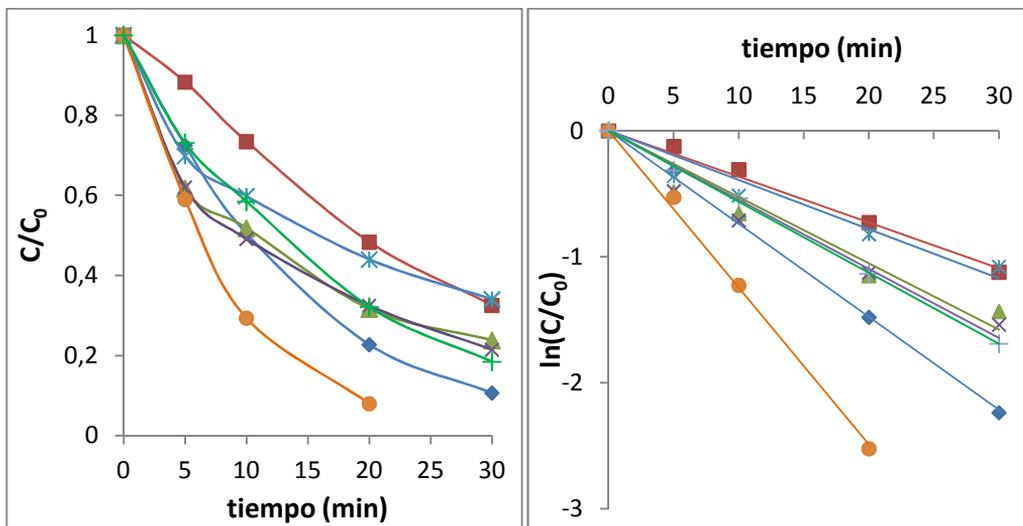
#### 4.3.2 Efecto de la concentración de catalizador



**Figura 18:** Efecto de la carga de ECT-1023t sobre la cinética de degradación del 2,4-D (a) y el %TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.53$  mM, pH=3, carga ECT-1023t=0,5-4  $g \cdot L^{-1}$ )

A la vista de los resultados presentados en la Figura 18 se ve claramente que  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t es la carga óptima de fotocatalizador, dado que para esta carga se consigue un aumento en la constante aparente de fotodegradación de casi el doble para un valor de concentración de  $0.53 \text{ mM}$  de 2,4-D y también coincide con la mayor mineralización. No obstante, destacar que existe una mejora no significativa con  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Al aumentar la carga de  $1$  a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , la mineralización pasa de aproximadamente  $60\%$  a  $80\%$ . Es decir, la velocidad de mineralización del intermedio más recalcitrante, el mayoritario, está muy condicionada por este parámetro operacional. Por encima de este valor óptimo, de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  se observa el mencionado efecto de saturación de los centros activos de adsorción y el de dispersión de la luz (59, 60) como en el caso de P25.

#### 4.3.3 Efecto de la concentración inicial de 2,4-D



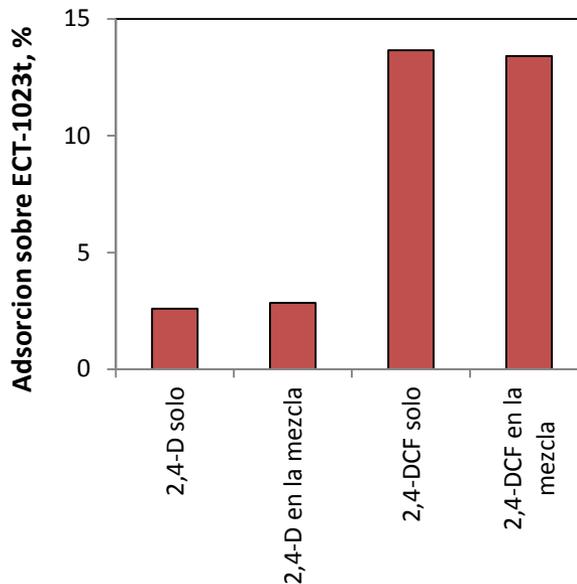
**Figura 19:** Perfiles de concentración relativos en la cinética de fotodegradación del 2,4-D para diferentes concentraciones iniciales (ECT-1023t  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ ): (●)  $0.1325 \text{ mM}$ , (◆)  $0.265 \text{ mM}$ , (+)  $0.3975 \text{ mM}$ , (■)  $0.53 \text{ mM}$ , (×)  $0.8256 \text{ mM}$ , (▲)  $1 \text{ mM}$ , (\*)  $1.325 \text{ mM}$ .

Como en el caso del fotocatalizador P25, se ha estudiado el efecto de la concentración inicial sobre la degradación del 2,4-D a pH 3 con ECT-1023t en un rango de concentraciones iniciales dentro 0.1325 a 1.325 mM (Figura 19). En la Tabla 4, se muestran las constantes aparentes de primer orden obtenidas a partir de la pendiente de las rectas de regresión aplicadas a la linealización  $\ln(C/Co)$  vs  $t$ . A partir de los resultados mostrados en dicha Tabla se puede observar una disminución de las  $k$  con el aumento de la concentración inicial y se nota que la disminución, al igual que pasaba con los ensayos con P25, es más rápida a concentraciones iniciales bajas. Esta disminución se puede explicar por la saturación de los centros activos y la insuficiente cantidad de radicales hidroxilos para la fotodegradación en condiciones de elevada concentración del sustrato, 2,4-D (64). Además, se aprecian buenos coeficientes de determinación en el ajuste lineal, hasta una concentración de 0.53 mM y luego una disminución de los valores de dicho coeficiente debido, como se mencionó en el caso del P25, a la entrada en juego de un cambio de mecanismo más complejo relacionado con la presencia de especies intermedias que compiten con el 2,4-D por los centros activos, y que aparecen en los primeros minutos de la fotodegradación, principalmente el 2,4-DCF. No obstante, los intermedios interferentes tardan menos tiempo en aparecer y sus señales en los sistemas de detección empleados, son relativamente menos intensas en este caso que en el del P25, sobre todo debido, posiblemente, a la eliminación más rápida del intermedio mayoritario. Para confirmar esta observación, se ha procedido a estudiar, como se hizo en los ensayos con P25, el efecto de la presencia del intermedio mayoritario al principio de la cinética en la fotodegradación del 2,4-D.

**Tabla 4:** Valores de constantes aparentes de primer orden de degradación del 2,4-D ( $k^0$ ) a diferentes concentraciones iniciales

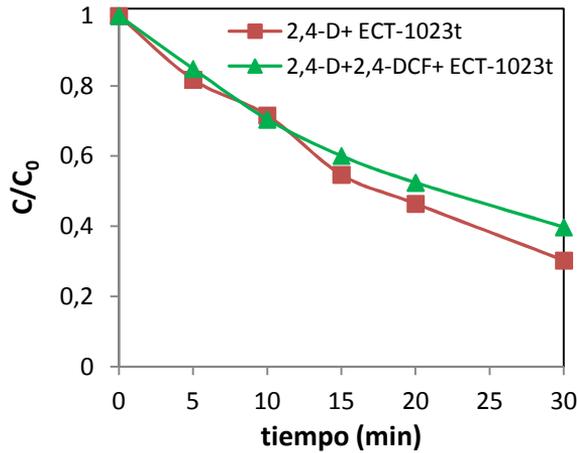
$C_0/\text{mM}$	$k^0 \cdot 10^3/\text{s}^{-1}$	$r^2$
0.1325	2.075	0.9971
0.265	1.23	0.9983
0.3975	0.94	0.999
0.53	0.72	0.9916
0.8256	0.9	0.9426
1	0.88	0.9251
1.325	0.65	0.924

#### 4.3.4 Interacción entre el 2,4-D y el intermedio mayoritario el 2,4-DCF



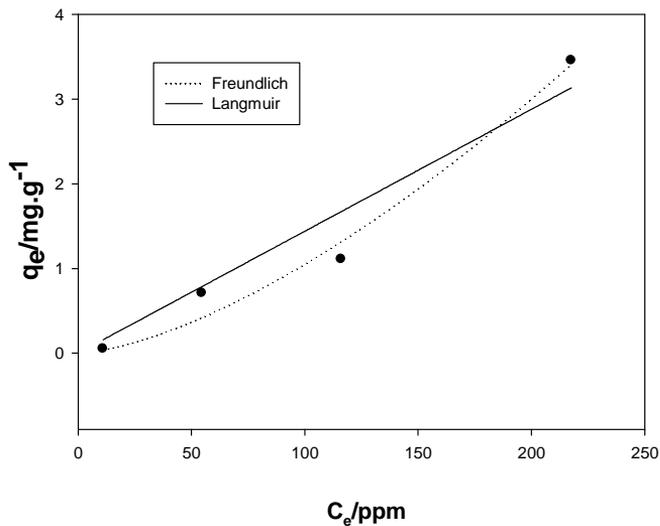
**Figura 20.** Porcentaje de 2,4-D y 2,4-DCF adsorbido cuando están solos o mezclado al principio ( $C_0$  (2,4-D)= $C_0$  (2,4-DCF)=0.53 mM, ECT-1023t=1g·L<sup>-1</sup> pH 3)

Para estudiar la interacción del 2,4-D con su intermedio mayoritario durante la degradación a pH 3 se repite el mismo procedimiento que el caso del fotocatalizador comercial P25. A la vista de los resultados presentados en la Figura 20, se ve que la presencia del 2,4-DCF no afecta significativamente al proceso de adsorción del 2,4-D sobre el ECT-1023t aunque se ve que el DCF se adsorbe muchísimo más que el compuesto parental como en el caso de P25. Además, al contrario de lo que se observaba en los estudios con P25, se ve claramente que la presencia del 2,4-DCF en la reacción no afecta en nada a la fotodegradación del 2,4-D, tal y como se puede apreciar en la Figura 21. En dicha Figura se nota que la interferencia del intermedio mayoritario el 2,4-DCF en la fotodegradación del 2,4-D, es muy débil comparada con la obtenida para el P25. En términos numéricos la constante aparente de primer orden para la fotodegradación del 2,4-D pasa de  $0.65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $0.53 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en ausencia y en presencia del intermedio en cuestión, respectivamente. Esta diferencia de comportamiento entre el ECT-1023t y el P25 se puede explicar por la eliminación más rápida del 2,4-DCF del medio de reacción usando el fotocatalizador ECT-1023t, lo que podría implicar que el fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio origina una mayor disponibilidad de radicales hidroxilos para el 2,4-D, reduciendo de esta forma la competencia con los intermedios.



**Figura 21.** Perfil de degradación del 2,4-D cuando está solo o mezclado con 2,4-DCF al principio ( $C_0(2,4-D)=C_0(2,4-DCF)=0.53\text{ mM}$ ,  $ECT-1023t=1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pH 3)

#### 4.3.5 Ensayo de adsorción: Aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich



**Figura 22.** Isotherma de adsorción de Langmuir y Freundlich de 2,4-D en  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t.

Se han realizado los correspondientes ensayos de adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador ECT-1023t. Dichos estudios se han realizado empleando diferentes concentraciones iniciales del contaminante que van desde las 11 hasta las 221.04 ppm. Los resultados de las isothermas de adsorción del 2,4-D sobre el ECT-1023t quedan reflejados en la Figura 22. Se aprecia una disminución progresiva de las diferencias entre la cantidad máxima de 2,4-D adsorbido sobre la superficie del ECT-1023t cuando aumenta la concentración inicial de 2,4-D, tal disminución es más intensa que en el caso de los estudios análogos realizados sobre el fotocatalizador P25. Como en el caso del P25, aquí tampoco se consigue llegar a la saturación (“plateau”) de los centros de adsorción, dentro del rango de concentración estudiada. A partir de las ecuaciones linealizadas de los modelos de Langmuir y Freundlich hemos obtenido los valores de los parámetros ajustadas de las dos isothermas ( $Q_0$ ,  $b$ ,  $K_F$  y  $n$ ) con buenos coeficientes de correlación (véase la Tabla 5).

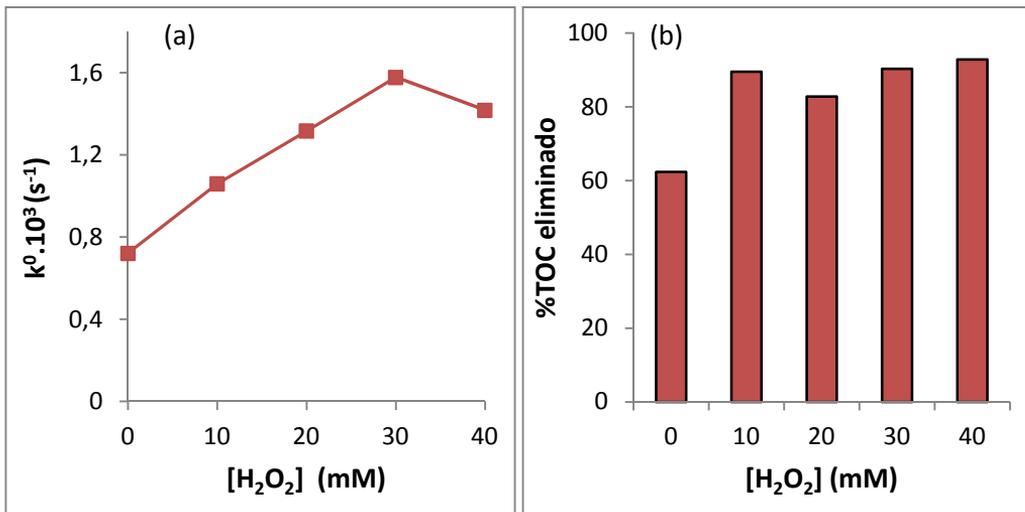
**Tabla 5.** Parámetros obtenidos de la modelización de la isoterma de adsorción de 2,4-D a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

<b>Constantes de Langmuir</b>	
$Q_0/mg.g^{-1}$	3556318.93
$b/ppm^{-1}$	$4.047 \cdot 10^{-9}$
$r^2$	0,9337
<b>Constantes de Freundlich</b>	
$K_F/ppm^{-1}$	0.0010
$n$	0.6596
$r^2$	0.9805

La constante de adsorción en oscuridad del modelo de Langmuir refleja un valor extremadamente pequeño, lo que implica la ausencia total de interacción de tipo químico entre el 2,4-D y los centros activos del ECT-1023t. El modelo de Freundlich da un valor de  $n$  inferior a 1 (0.6596), lo que al igual que se infiere para Langmuir, la adsorción de este sustrato sobre el fotocatalizador ECT-1023t es prácticamente nula.

### 4.3.6 Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico

#### 4.3.6.1 Peróxido de hidrógeno



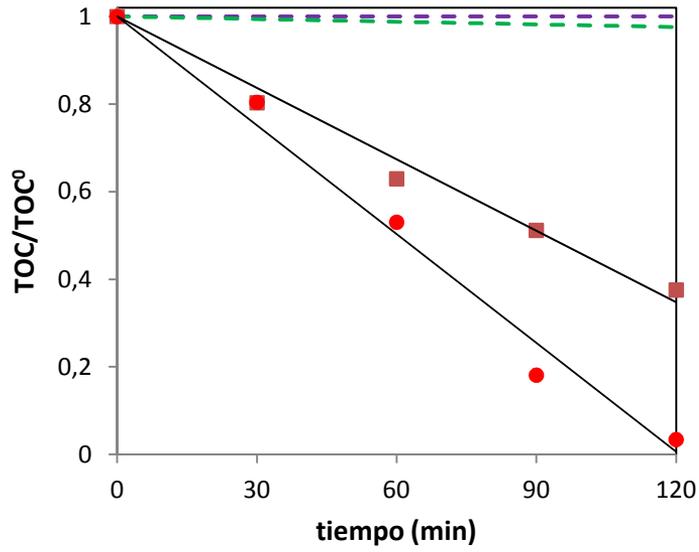
**Figura 23.** Efecto de la adición de  $H_2O_2$  (0-40mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) del 2,4-D ( $C_0 = 0.53$  mM, ECT-1023t  $1$  g.L $^{-1}$ ; pH= 3)

En la Figura 23a, se observa la evolución de la constante aparente de fotodegradación de 0.53 mM de 2,4-D en una suspensión de fotocatalizador ECT-1023t con carga a  $1$  g.L $^{-1}$  y a pH 3, en presencia de diferentes cantidades de  $H_2O_2$ . Se observa que los valores de la constante aparente aumentan rápidamente con el incremento en la concentración de peróxido de hidrogeno en el medio hasta el valor de concentración de 30 mM, valores mayores de

concentración para este coadyuvante suponen una disminución en la constante de velocidad. Este fenómeno es debido, con casi toda probabilidad, a que a elevadas concentraciones el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , éste compite por los centros activos de la superficie del catalizador, reaccionando con los huecos fotogenerados y con los radicales hidroxilos.

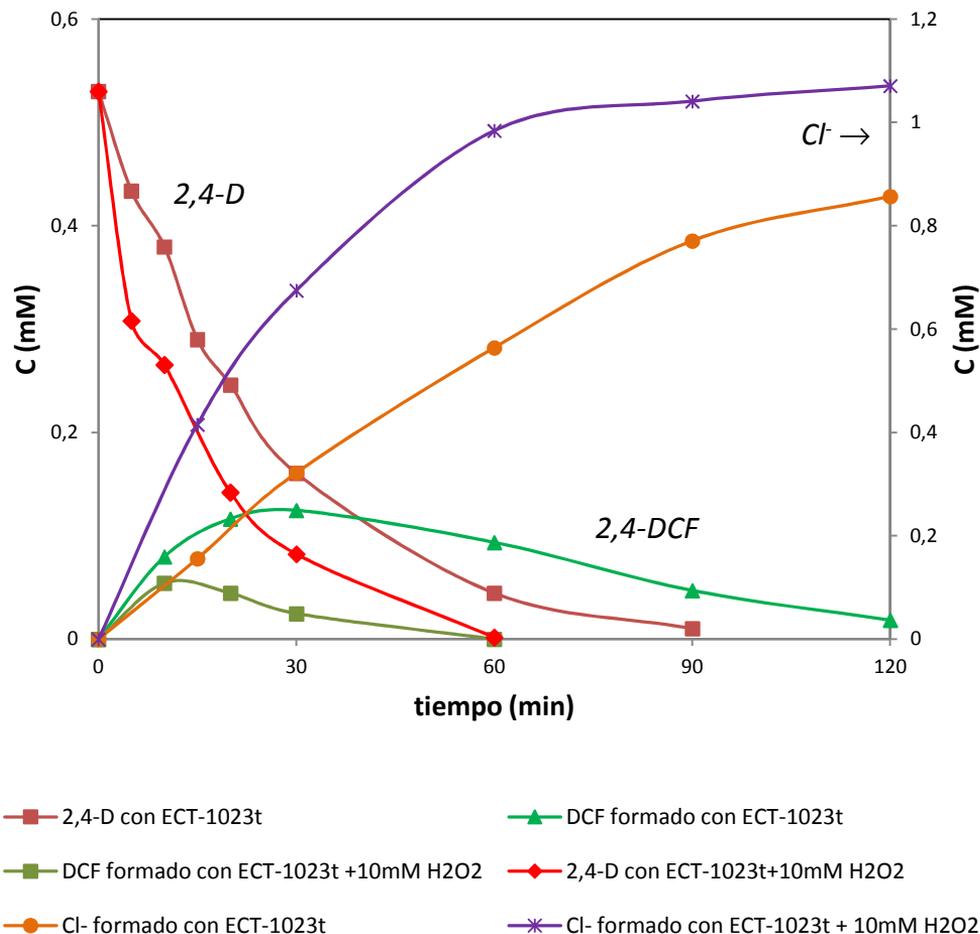
En la Figura 23b, se muestran los resultados relativos a la mineralización en presencia de peróxido de hidrógeno, en términos del porcentaje de carbono orgánico total eliminado, % TOC eliminado, al cabo de 2 h de fotodegradación. En este caso el mayor valor de mineralización se obtiene con la concentración más baja del coadyuvante empleado, a concentraciones más elevadas la mineralización prácticamente permanece invariable en torno a un 80 %. El mismo resultado se obtuvo en los estudios con el fotocatalizador comercial P25. Es decir, una concentración de coadyuvante peróxido de 10 mM es suficiente para eliminar el intermedio mayoritario (71). Además, en presencia y en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la velocidad de mineralización del 2,4-D durante 120 min, sigue una cinética aparente de orden cero (Figura 24). Es decir, en ausencia de peróxidos, la interferencia entre el 2,4-D y sus intermedios es menos importante que la observada para el caso de los estudios con P25 en las mismas condiciones.

En la Figura 24, a efectos comparativos, se incorporan los resultados de los estudios realizados para ver la mineralización debida a la posible fotólisis asistida por la presencia de peróxido en ausencia de fotocatalizador.



**Figura 24.** TOC normalizado del 2,4-D en presencia de 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>0</sub>= 0.53 mM, ECT-1023t 1g·L<sup>-1</sup>; pH= 3): 2,4-D/ECT-1023t/UV (■), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ECT-1023t/UV (●), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (---), 2,4-D/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV (---).

#### 4.3.6.2 Evolución del 2,4-DCF y de los cloruros formados durante cinética de degradación del 2,4-D en presencia y ausencia de $H_2O_2$

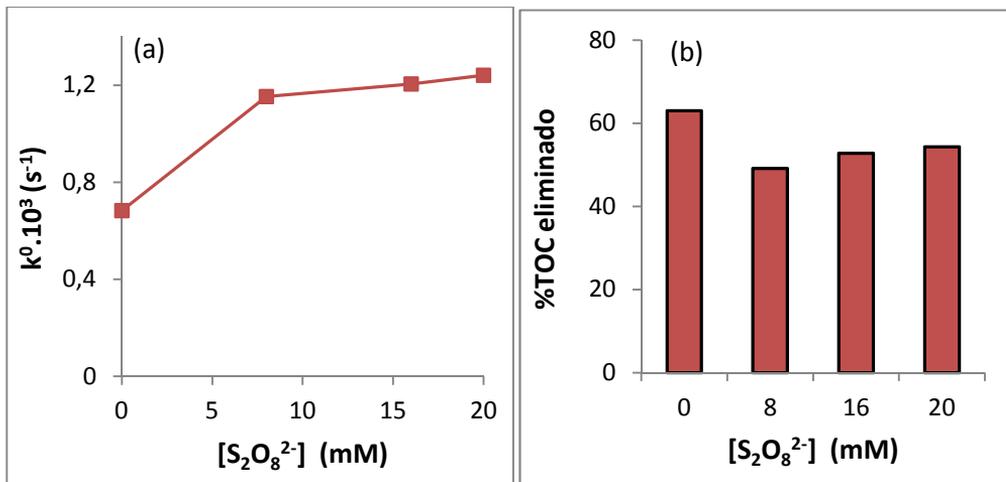


**Figura 25.** Perfil de concentración del 2,4-D, de los cloruros y del 2,4 DCF formado en ausencia y presencia de 10 mM de  $H_2O_2$  durante la irradiación de 0.53 mM de 2,4-D con ECT-1023t a  $1 g.L^{-1}$  y  $pH = 3$ .

A través los resultados de la Figura 25 podemos observar la misma tendencia que en el caso de P25: una degradación más rápida del 2,4-D en presencia de 10 mM de  $H_2O_2$  a  $pH = 3$  (eliminación del 100% del 2,4-D inicial) conduciendo a la formación más rápida de los cloruros alcanzándose la

conversión estequiométrica de los mismos (100%) en únicamente 1 h de fotodegradación, frente al 80% de conversión a cloruros, al cabo de 2 h en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . También a los 60 minutos de fotodegradación, se elimina todo el 2,4-DCF del medio, mientras que, en el mismo tiempo, queda un remanente de 15 ppm del 2,4-DCF en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  está muy acentuado sobre el 2,4-DCF y se nota mucho en la evolución del TOC como se ha visto anteriormente. Aquí como en el caso anterior, y como no podía ser de otra forma, los perfiles de concentración del intermedio, del compuesto parental, y del ion inorgánico subproducto de la mineralización responden en conjunto al típico esquema de reacción en etapas en serie.

#### 4.3.6.3 Peroxodisulfato sódico



**Figura 26.** Efecto de la adición de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (0-20 mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) del 2,4-D ( $C_0= 0.53 \text{ mM}$ , ECT-1023t  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 3$ )

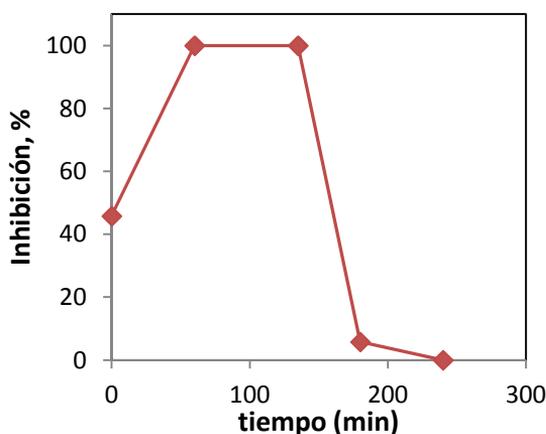
La Figura 26, muestra el efecto de añadir peroxodisulfato sobre la cinética de fotodegradación del 2,4-D en presencia de ECT-1023t. Dicha Figura revela que la presencia de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  promueve la fotodegradación con un óptimo de concentración a 10 mM. Sin embargo, la mineralización disminuye en presencia de este coadyuvante, como en el caso del P25 debido al efecto

inhibidor que tiene este oxidante sobre los intermedios del 2,4-D y principalmente sobre el 2,4-DCF (71). Recordemos que el peroxodisulfato en ausencia de ECT-1023t y sin luz no produce ninguna degradación del 2,4-D. En presencia de luz, se observa una degradación de 47% del 2,4-D inicial a los 30 minutos y una mineralización de 25% del TOC inicial. Es decir que el efecto de mejora observado en presencia de ECT-1023t puede ser debido al sistema 2,4-D/  $S_2O_8^{2-}$ /UV por el hecho que el ECT-1023t es menos dispersivo que el P25 en suspensión acuosa por tanto podría existir una mayor transmisión de fotones que en el caso de las suspensiones con P25.

#### 4.3.7 Ensayos de toxicidad aguda

Al igual que en los ensayos realizados con el fotocatalizador comercial P25, los estudios de toxicidad se hicieron con la bacteria marina *Vibrio fischeri* y la lenteja de agua *Lemna minor*.

##### 4.3.7.1 Ensayo basado en la inhibición del crecimiento de la lenteja de agua *Lemna minor* (EN ISO20079:2006)



**Figura 27.** Evolución de la toxicidad sobre las lentejas de agua *Lemna minor* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D ( $C_0=0.53$  mM, pH=3, ECT-1023t  $1$  g·L<sup>-1</sup>)

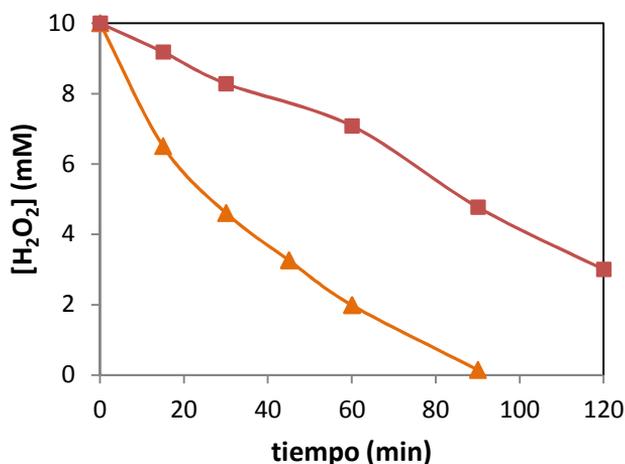
Los estudios se hicieron con una población inicial de 12 frondes y se calculó el porcentaje de inhibición del crecimiento después de 4 días de exposición con respecto al control. De acuerdo con los resultados representados en la Figura 27, se observa un aumento del porcentaje de inhibición con respecto a la disolución inicial de 2,4-D en la primera hora de tratamiento fotocatalítico: 100% de inhibición contra 45.80 para la disolución original antes del tratamiento. Al igual que para el caso de los estudios con P25 esta fuerte inhibición se debe a la formación de intermedios más tóxicos que el parental como el 2,4-DCF. Sin embargo la toxicidad se mantiene a 100% hasta las 2 horas antes de su eliminación total a las 3 horas.

#### 4.3.7.2 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)

**Tabla 6.** Evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D ( $C_0=0.53$  mM, ECT-1023t  $1g \cdot L^{-1}$ )

MUESTRA	pH3	pH5	pH3 +10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH5 +10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Inhibición, %	Inhibición, %	Inhibición, %	Inhibición, %
0 min	48.21	53.75	53.75	53.75
60 min	99.90	99.70	OFF CURVE	45.47 (15min)
120 min	99.59	20.82	OFF CURVE	36.19 (30min)
180 min	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE (45min)
240 min	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE	OFF CURVE (60min)

La tendencia obtenida con la lenteja de agua se confirma también con la bacteria luminiscente a pH 3, tal y como sucedía en el caso del P25: un aumento del porcentaje de inhibición en la primera hora de tratamiento llegando casi al 100% y que se mantiene constante en esos valores durante prácticamente las 2 horas de fotodegradación, y antes de su eliminación a las 3 horas. A pH 5 se mejora la destoxicación de las muestras tratadas a las 2 horas de Fotocatálisis, como en el caso de P25. En presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mM) se observa de acuerdo a los valores presentados en la mencionada Tabla, una eliminación total de la toxicidad de las muestras tratadas, antes de los 45 minutos de reacción tanto a pH 3 como a pH 5, coincidiendo la desaparición total del 2,4-D y del 2,4-DCF. Por tanto, la destoxicación de las muestras está fuertemente correlacionada con la eliminación del 2,4-DCF. En la Figura 28, se muestran los resultados obtenidos en la medición del peróxido remanente, observándose que el peróxido se consume muchos más rápido a pH 5 que a pH 3, tal y como sucedía en los ensayos con P25, confirmando el efecto más acentuado del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el intermedio mayoritario a pH 5.



**Figura 28.** Consumo del peróxido de hidrogeno durante la cinética de degradación del 2,4-D a pH 3 (■) y pH 5 (▲) ( $C_0=0.53$  mM, carga ECT-1023t=1 g·L<sup>-1</sup>)

#### 4.4 Comparación entre P25 y ECT-1023t

##### 4.4.1 Comparación en el efecto del pH

**Tabla 7.** Comparación entre P25 y ECT-1023t en la degradación del 2,4-D y el %TOC eliminado en 120 min en función del pH de la reacción ( $C_0=0.53\text{mM}$ , carga  $1\text{g.L}^{-1}$ ).

pH	Degradación		Mineralización	
	$k \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$		%TOC eliminado	
	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t
3	1.123	0.722	77.23	62.37
5	0.377	0.567	78.24	74.50
7	0.373	0.672	49.28	58.22
9	0.471	0.847	26.76	48.19

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 7, se aprecia que a pH 3, el fotocatalizador comercial P25 fotodegrada y mineraliza mejor al 2,4-D que el fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio, ECT-1023t. En cuanto a la adsorción en función del pH se puede establecer que el contaminante se adsorbe débilmente a pH 3 para los dos fotocatalizadores y no se adsorbe prácticamente nada a los valores más altos de pH ensayados. Este resultado está de acuerdo con otros publicados anteriormente, en donde los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  y que exhibían un mayor contenido en anatasa fueron más eficientes en la fotodegradación de sustratos, vía radicales hidroxilos  $\cdot\text{OH}$  (73, 74), sin que las etapas de adsorción fueran determinantes, por la escasa o nula adsorción de dichos sustratos.

Sin embargo, a valores de pH superiores el fotocatalizador ECT-1023t fotodegrada y mineraliza igual o mejor que el comercial. Este hecho pudiera ser ventajoso a la hora de ser utilizado directamente con aguas naturales, sin tener que realizar sobre el efluente ninguna enmienda sobre el valor del pH natural,

previamente a la fotodegradación. En cuanto a la mineralización el óptimo valor de pH es 5 para los dos fotocatalizadores y el % de TOC eliminado en 2 horas es prácticamente el mismo para ambos. A valores de pH de 7 y 9, el ECT-1023t mineraliza mejor que el P25. Este comportamiento es debido al hecho que los intermedios fotogenerados, principalmente el mayoritario 2,4-DCF se eliminan mejor a pH mayores o iguales a 5. Estos resultados son muy interesantes, desde un punto de vista práctica, dado que las aguas naturales se encuentran a valores de pH comprendidos entre 6 y 8. Por tanto, y sin el empleo de ningún aditivo, el ECT-1023t podría resultar un fotocatalizador más eficiente que el comercial P25, tanto para la fotodegradación como para la mineralización del 2,4-D y la de sus intermedios en condiciones reales. Esto unido al hecho de que no hace falta que el 2,4-D se adsorba para fotodegradarlo. Otra ventaja práctica del ECT-1023t es su mayor decantabilidad comparada con la que exhibe el P25, esta ventaja es una razón adicional para su empleo, desde el punto de visto económico, sobre todo cuando se trata de fotodegradar aguas naturales (ríos, lagos, embalses, etc.) contaminadas.

#### 4.4.2 Comparación en adsorción

Comparando los resultados presentados en las Tablas 2 y 5, acerca de los parámetros de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich, aplicados a los resultados experimentales, se aprecia que el 2,4-D exhibe una interacción débil con los dos fotocatalizadores ensayados, P25 y ECT-1023t. Los valores de los parámetros asociados,  $b$  y  $K_F$ , muy pequeños así lo pronostican para el P25 ( $b=0.00284/\text{ppm}^{-1}$ ,  $K_F=0.116$ ) y para el ECT-1023t ( $b=4.047 \times 10^{-9}/\text{ppm}^{-1}$ ,  $K_F=0.0010/\text{ppm}^{-1}$ ). Ahora bien, el contaminante se adsorbe más fuertemente sobre el P25 que sobre el ECT-1023t. Esta diferencia en adsorción a favor del P25, puede también ser explicada atendiendo a su mayor área específica del P25.

#### 4.4.3 Comparación en efecto de la carga de fotocatalizador

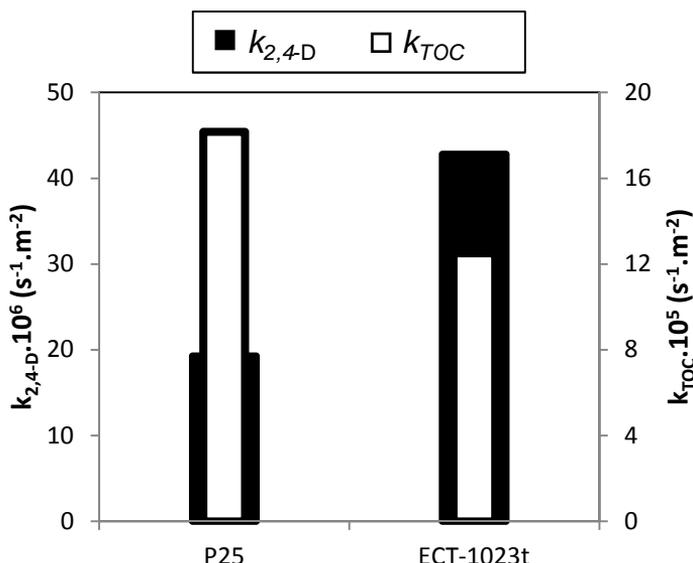
**Tabla 8.** Efecto comparativo de la carga de P25 y ECT-1023t sobre la cinética de degradación del 2,4-D y el %TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.53$  mM, pH=3, carga=0,5-4 g.L<sup>-1</sup>).

[TiO <sub>2</sub> ] (g.L <sup>-1</sup> )	Degradación		Mineralización	
	$k \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )		%TOC eliminado	
	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t
0,5	0,793	0,618	64,77	59,00
1	1,123	0,722	77,23	62,37
2	1,030	0,963	79,00	80,50
4	1,198	1,048	82,61	85,74

Los resultados de la Tabla 8, muestran que con cargas óptimas de 1 g.L<sup>-1</sup> para P25 y de 2 g.L<sup>-1</sup> para ECT-1023t los dos catalizadores se comportan casi igualmente en la fotodegradación de 0.53 mM de 2,4-D a pH 3. En relación a la mineralización, el ECT-1023t a partir de una carga de 2 g.L<sup>-1</sup> se comporta más eficazmente que el P25. Es decir, que la molécula de 2,4-D necesita un área superficial determinada para su fotodegradación y mineralización. Recordemos que el P25 tiene una superficie específica de 52 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> frente a 18.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para el ECT-1023t. En fotodegradación y a pH 3, los dos fotocatalizadores se comportan prácticamente igual en una proporción más o menos parecida a la de sus áreas específicas. En mineralización, parece más eficiente el ECT-1023t en dicha proporción de áreas específicas.

En la Figura 29, se presentan a efectos comparativos las constantes aparentes intensivas, respecto al área específica, para la fotodegradación y la mineralización,  $k_{2,4D}$  y  $k_{TOC}$ , respectivamente. Estas constantes están referidas para una carga de fotocatalizador en reactor de 1 g.L<sup>-1</sup> para ambos

fotocatalizadores, y se han estimado para una concentración del contaminante de 0.53 mM. A la vista de los resultados representados, se aprecia que la velocidad inicial aparente de oxidación del 2,4-D con ECT-1023t es dos veces más rápida que con P25 a pH 3. Sin embargo la mineralización es un poco más lenta en el caso del fotocatalizador ECT-1023t.

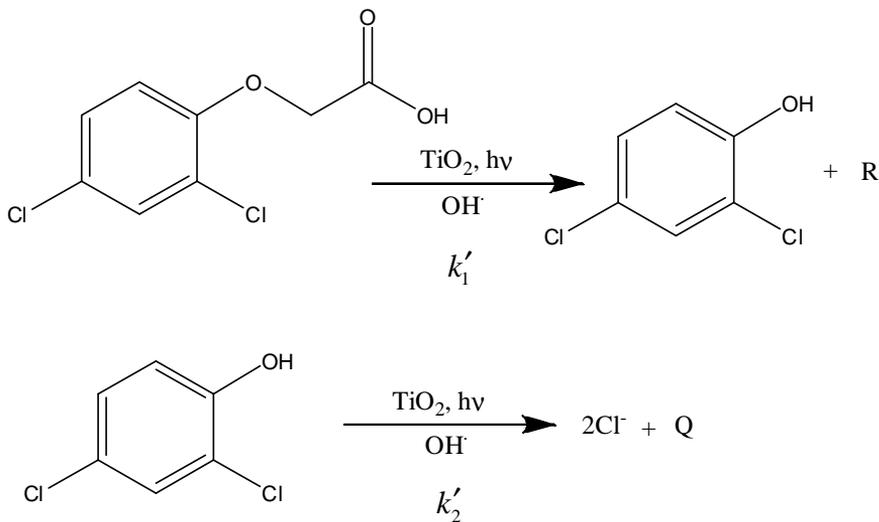


**Figura 29.** Valores de constantes aparentes de primer orden de fotodegradación ( $k_{2,4-D}$ /superficie específica) y mineralización del 2,4-D ( $k_{TOC}$ /superficie específica) con P25 y ECT-1023t, carga  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 3.

#### 4.4.4 Estimación de parámetros cinéticos aparentes en la Fotodegradación del 2,4-D, bajo el supuesto de la existencia de un mecanismo de reacción con etapas en serie.

Como la reacción se efectúa en un reactor discontinuo podemos resolver las ecuaciones cinéticas partiendo de las de diseño, aplicadas a estas especies principales. El contaminante 2,4-D en una primera etapa se transforma en 2,4-DCF mediante una cinética de pseudo-primer orden. En este caso, podemos considerar invariante, durante el transcurso de la experiencia, la

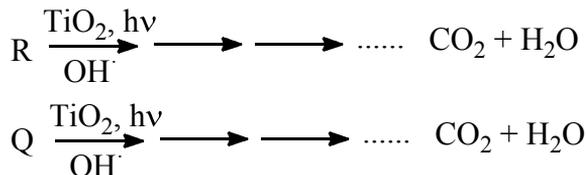
cantidad de fotocatalizador, el flujo de fotones incidente, la concentración de radicales hidroxilo generados, el pH del medio, etc. Por lo que las constantes cinéticas asociadas con las etapas de este sencillo esquema,  $k'_1$  y  $k'_2$ , deben ser consideradas como aparentes. En este sentido, se podría considerar que la reacción vendría reflejada de acuerdo con el esquema reactivo de la Figura 30.



**Figura 30.** Esquema de reacciones en serie para el compuesto parental, intermedio mayoritario, subproductos y cloruros.

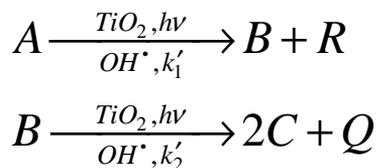
El compuesto 2,4-DCF actuaría como intermedio de reacción de un esquema de reacciones en serie. A su vez, el subproducto R constituiría los restos ácidos orgánicos derivados de la ruptura inicial del contaminante parental (el resto acético). El intermedio de la reacción continúa experimentando foto-oxidación, y a través de este proceso, se produce la liberación de iones cloruros al medio, y un resto que se ha denominado Q que se correspondería con compuestos del tipo poli-hidroxibencenos.

Tanto R como Q, siguen experimentando los ataques de los grupos hidroxilos y acaban generando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O productos finales de la mineralización completa del contaminante.



En el esquema anterior se ha hecho el seguimiento, mediante análisis cromatográfico del compuesto parental, del intermedio y de los cloruros formados. De esta forma ha sido posible obtener los perfiles de concentración representados en la Figura 11 y 25. A la vista de dichas Figuras, se observa que los perfiles responden a un esquema de reacciones no elementales en serie, donde el principal intermedio es el 2,4-DCF.

Bajo este supuesto se puede aplicar las ecuaciones del balance de moles para cada una de las especies cuya concentración se está determinando. Con objeto de simplificar las ecuaciones diferenciales que resultan de la aplicación de la mencionada ecuación, se denominará por *A* al compuesto parental, 2,4-D; por *B* al intermedio principal, 2,4-DCF; y por *C*, a los cloruros que se forman. El esquema entonces queda de la siguiente forma:



La aplicación de las ecuaciones de balance de moles para un reactor discontinuo (LOTES), sería:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dN_A}{Vdt} &= k_1' C_A \\ \frac{dN_B}{Vdt} &= k_1' C_A - k_2' C_B \\ \frac{dN_C}{2Vdt} &= k_2' C_B \end{aligned} \right\}$$

Supuesto volumen constante :

$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_A$	(1)
$\frac{dC_B}{dt} = k_1' C_A - k_2' C_B$	(2)
$\frac{dC_C}{dt} = 2k_2' C_B$	(3)

La solución de estas ecuaciones permitirá obtener los perfiles teóricos de concentración de cada una de las especies que se están determinando. Dichos perfiles de concentración se muestran a continuación:

$C_A = C_{A0} e^{-k_1' t}$	(4)
$C_B = C_{A0} \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} [e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}]$	(5)
$C_C = 2C_{A0} \frac{1}{k_1' - k_2'} [k_2' (e^{-k_1' t} - 1) - k_1' (e^{-k_2' t} - 1)]$	(6)

Si aplicamos el modelo derivado de la expresión (4), al perfil de concentración experimental, previamente linealizado mediante la transformación al logaritmo natural, es factible obtener el valor de la constante aparente,  $k_1'$ . A partir del valor del parámetro  $k_1'$  y utilizando un procedimiento numérico de ajuste no lineal (algoritmo Levenberg-Mardquardt, LM) sobre los datos experimentales del intermedio B, e imponiendo un perfil de concentración basado en el modelo de la ecuación (5), es posible obtener el valor de la constante  $k_2'$ . Se podría obtener la misma información,  $k_2'$ , a partir de la

ecuación (6) usando el perfil de concentración experimental de los iones cloruros. Aunque usar estos últimos perfiles de concentración puede inducir a errores, dada la conocida capacidad de adsorción de los iones cloruro sobre los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  (55, 82). Siguiendo este procedimiento, los valores de las constantes aparentes de primer orden para el esquema de reacción en serie propuesto, se presentan en la Tabla 9.

**Tabla 9.** *Parámetros cinéticos aparentes estimados de acuerdo con el esquema de reacción considerado, para las reacciones realizadas con los fotocatalizadores ensayados y efecto de la presencia-ausencia de peróxido.*

Fotocatalizador	$\text{H}_2\text{O}_2$	$k_1', \text{min}^{-1}$	$k_2', \text{min}^{-1}$
P25	Sin	$0.041 \pm 0.002$	$0.032 \pm 0.009$
	Con	$0.075 \pm 0.001$	$0.29 \pm 0.05$
ECT-1023t	Sin	$0.0436 \pm 0.0008$	$0.075 \pm 0.009$
	Con	$0.092 \pm 0.009$	$0.37 \pm 0.04$

Se debe destacar que en ausencia de peróxido los valores de las constantes aparentes de primer orden para la primera etapa son similares para los dos fotocatalizadores, mientras que en presencia de este coadyuvante, la constante aparente de primer orden del fotocatalizador ECT-1023t es algo superior a la del fotocatalizador P25. Ahora bien, la constante aparente que define la eliminación del intermedio más tóxico, resulta que tiene un valor de más del doble para el ECT-1023t en ausencia de peróxido, y ligeramente mayor en presencia de este coadyuvante. Esto muestra el mejor comportamiento cinético del fotocatalizador ECT-1023t a la hora de fotodegradar al intermedio más tóxico.

Con objeto de contrastar la validez química de los parámetros cinéticos obtenidos, se procederá a estimar, a partir de ellos, el parámetro temporal denominado *tiempo máximo*, que es el tiempo que tarda en alcanzar un valor máximo, la concentración del intermedio mayoritario, 2,4-DCF (*B*), en el esquema en serie propuesto. Esta estimación se puede realizar aplicando condición de máximo al perfil de concentración teórico de la ecuación (5).

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_B}{dt} = 0 &\Leftrightarrow C_{A0} \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} \left[ (-k_1') e^{-k_1' t_{\max}} - (-k_2') e^{-k_2' t_{\max}} \right] = 0 \\
 \frac{(-k_1')}{(-k_2')} &= \frac{e^{-k_2' t_{\max}}}{e^{-k_1' t_{\max}}} \Leftrightarrow \frac{k_1'}{k_2'} = e^{(k_1' - k_2') t_{\max}} \\
 t_{\max} &= \frac{1}{k_1' - k_2'} \ln \frac{k_1'}{k_2'} \quad (7)
 \end{aligned}$$

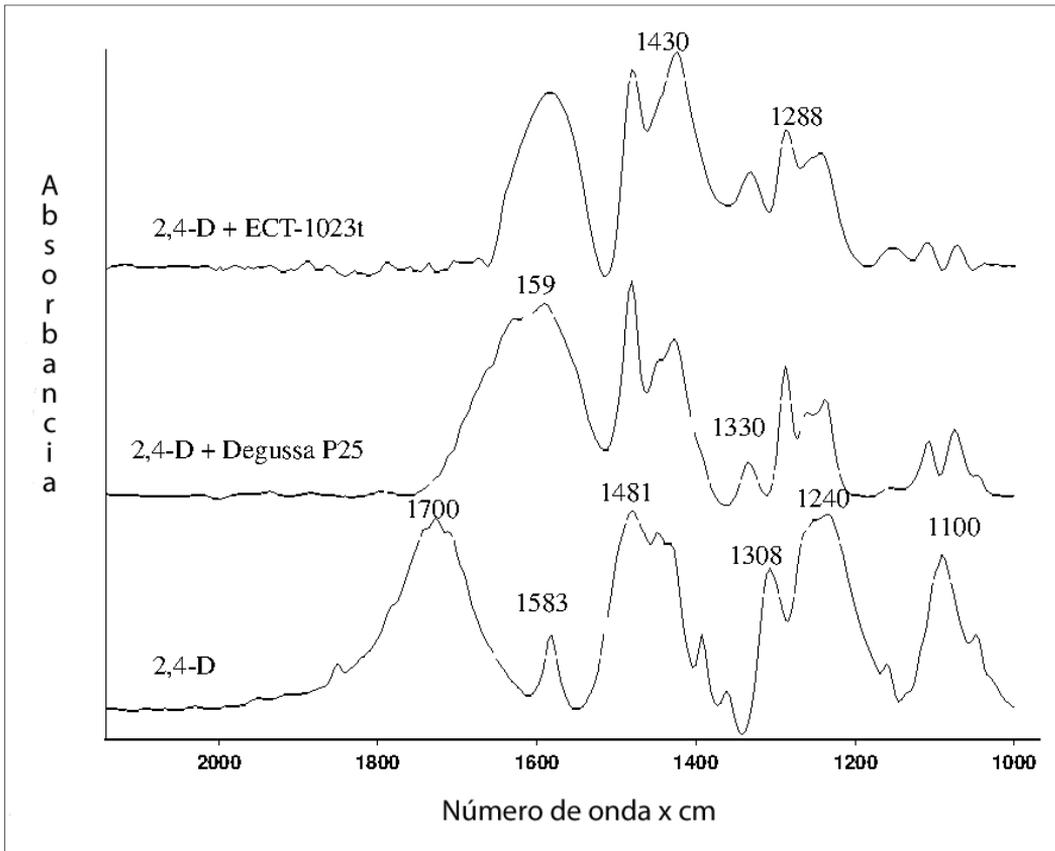
Sustituyendo los parámetros cinéticos de la Tabla 9 en la ecuación (7) es factible estimar los tiempos máximos para el intermedio en las diferentes condiciones de Fotocatálisis (tipo de Fotocatalizador y presencia-ausencia de Peróxido). De esta forma, se pueden comparar los valores estimados con los intervalos experimentales de tiempo donde aparecen los máximos de las señales cromatográficas asociadas con el intermedio mayoritario, y contrastar de esta forma la validez del modelo en serie para este mecanismo de reacción, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Estimación de los tiempos máximos a partir del modelo establecido y con los parámetros cinéticos aparentes obtenidos, y su comparación con el intervalo de tiempo experimental observado.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b><math>t_{max, min}</math> estimado</b>	<b>Intervalo experimental, min.</b>
P25	Sin	27.5	20 – 30
	Con	6.3	0 - 20
ECT-1023t	Sin	17.3	20 – 30
	Con	5.0	0 – 10

A la vista de los resultados de la Tabla 10 no se aprecia ningún dato aberrante dentro de la incertidumbre experimental. Lo que parece corroborar la validez del comportamiento del esquema de reacción en serie para el contaminante parental, para su intermedio mayoritario y más tóxico, y para los iones cloruros.

#### 4.4.5 Espectros FTIR: comparación de las interacciones entre el 2,4-D y los dos fotocatalizadores.

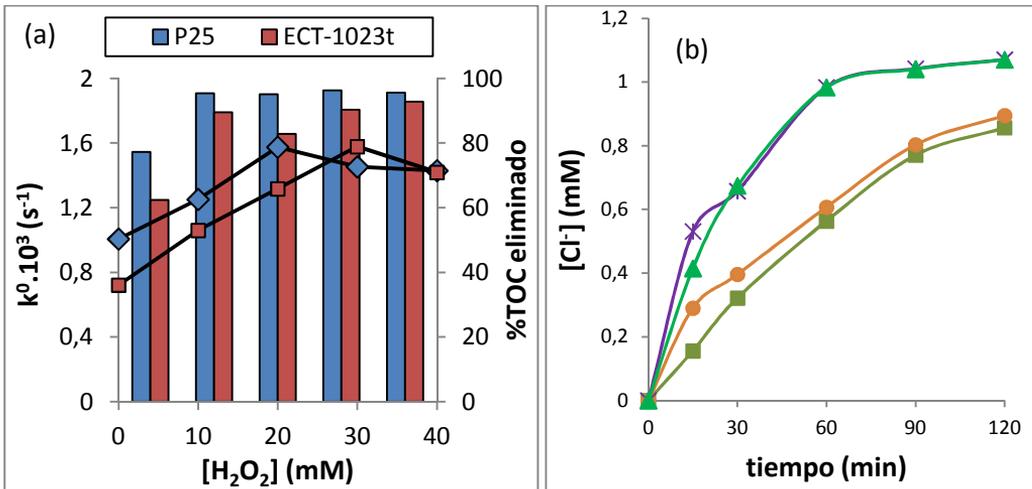


**Figura 31.** Espectros FTIR de interacción de 2,4-D con P25 y ECT-1023t y espectro de referencia de 2,4-D.

Se han obtenido los espectros FTIR del P25 y del ECT-1023t después del equilibrio de adsorción del 2,4-D a pH 3 (pH óptimo de adsorción de los dos catalizadores) en oscuridad y se han comparado con el espectro correspondiente al contaminante 2,4-D. Como se puede notar en la Figura 31, el espectro FTIR del puro 2,4-D muestra la banda de vibración C=O característica del grupo de los ácidos carboxílicos a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Las dos bandas aromáticas C=C del anillo bencénico se observan a  $1583\text{ cm}^{-1}$  (banda débil) y a  $1481\text{ cm}^{-1}$  (banda más intensa.). La banda de vibración CH<sub>2</sub> se puede notar a 194

1448  $\text{cm}^{-1}$  y la banda C-O del grupo funcional del ácido carboxílico a 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Dos bandas asociadas al grupo R-O-CH<sub>2</sub> pueden observarse a 1100  $\text{cm}^{-1}$  y 1308  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de interacción entre el 2,4-D y los dos fotocatalizadores muestran una ausencia total de la banda característica de los ácidos carboxílicos (1700  $\text{cm}^{-1}$ ) y la aparición de bandas a 1590  $\text{cm}^{-1}$  y 1430  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas de las vibraciones del grupo COO<sup>-</sup> de los aniones carboxilatos. En el caso del P25 parece que aparecen dos tipos de carboxilatos: uno que se corresponde con una banda a 1590  $\text{cm}^{-1}$ , el mismo que el caso de ECT-1023t; y otra banda a 1618  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se aprecia la desaparición de las bandas del grupo R'-O-CH<sub>2</sub> en el caso de los dos fotocatalizadores. En conclusión, la interacción del 2,4-D con P25 y ECT-1023t a pH 3 confirma que la adsorción del 2,4-D sobre los dos fotocatalizadores ocurre principalmente a través de la formación de aniones carboxilatos y del debilitamiento o ruptura del enlace R'-O-CH<sub>2</sub>. Resultados similares fueron obtenidos por Celis. R. et al. en 1999 en la adsorción del 2,4-D sobre óxidos de hierro (84). También estos resultados están de acuerdo con el mecanismo de fotodegradación catalítica del 2,4-D vía un ataque de un radical  $\cdot\text{OH}$  sobre la cadena alquilo de la molécula conduciendo a la formación del intermedio mayoritario, el 2,4.DCF. Dado que el patrón espectral de la interacción del contaminante sobre los fotocatalizadores es similar, la mayor adsorción del 2,4-D sobre el P25 debe ser explicada sobre la base de la mayor área específica de éste.

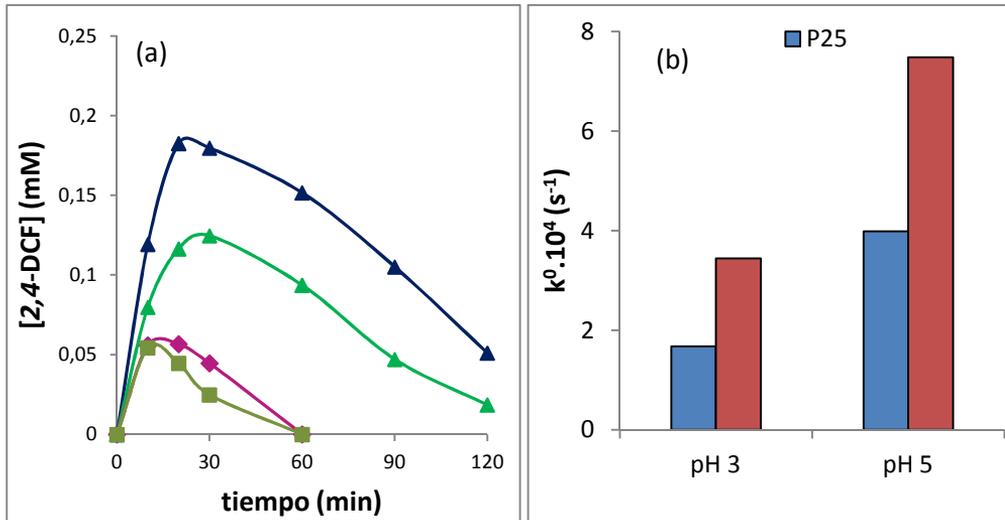
#### 4.4.6 Comparación del efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 32.** (a) Comparación entre el P25 y el ECT-1023t en la fotodegradación del 2,4-D ( $k^\circ$  y % de TOC eliminado en 2h) y (b) evolución de los cloruros formados en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-40 mM) ( $C_0 = 0.53 \text{ mM}$ , carga  $1\text{g.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3$ ): (●) Cloruros formados con P25, (■) con ECT-1023t, (✱) con P25+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (▲) con ECT-1023t+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De los coadyuvantes (oxidantes) añadidos, solo el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce un efecto favorable tanto en la velocidad de fotodegradación como en la mineralización. En la Figura 32a, se aprecia que para el P25 hace falta una concentración de 20 mM en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para llegar al óptimo de fotodegradación, mientras que dicho óptimo para el ECT-1023t se alcanza con una concentración 30 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siendo este óptimo ligeramente mayor al del P25. Es decir, teniendo el ECT-1023t, un área específica más de dos veces menor que la del P25, el 2,4-D necesitará una concentración de radicales hidroxilos mayor para alcanzar o superar ligeramente la eficiencia del P25. Sin embargo, el 2,4-D alcanza el 95 % de mineralización con P25 y el 90 % con ECT-1023t en 120 min con solamente 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este igual comportamiento en la mineralización en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se refleja también en las cantidades de cloruros formados (Figura 32b), y en la evolución del 2,4-

DCF formado durante la fotodegradación del 2,4-D (Figura 33a) que evolucionan prácticamente igual durante casi todo el proceso. Este efecto benéfico del  $H_2O_2$  en la mineralización, se debe a la contribución muy positiva de este oxidante en la eliminación del principal intermedio, 2,4-DCF (Figura 33a), como se había visto anteriormente. Sin embargo, en ausencia de  $H_2O_2$  a pH 3 se nota que se forma menos cantidad de 2,4-DCF durante la fotodegradación del 2,4-D en presencia de ECT-1023t que en el caso de P25. De hecho, podemos decir que el 2,4-DCF se degrada más rápido en presencia del ECT-1023t. Con objeto de confirmar esta tendencia, se ha realizado un estudio comparativo de fotodegradación de 0.53 mM de 2,4-DCF a pH 3 y 5 con P25 y ECT-1023t (Figura 33b). A la vista de los resultados presentados en la Figura 33b, se observa que la velocidad de fotodegradación del 2,4-DCF es dos veces mayor en presencia del ECT-1023t que con P25 a pH 3, siendo, además, más rápida a pH 5 que a pH 3, para ambos fotocatalizadores. Este resultado es muy interesante desde el punto de vista de la utilización de este fotocatalizador, debido a que se forma menos cantidad del intermedio más peligroso, 2,4-DCF (la mitad de concentración en el máximo del intermedio) durante la fotooxidación del 2,4-D en presencia de ECT-1023t, en consecuencia, por tanto afectará también a la evolución de la toxicidad durante la degradación del 2,4-D (75).



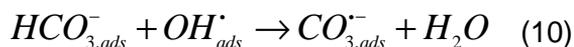
**Figura 33.** (a) Evolución del 2,4 DCF formado en ausencia y presencia de 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante la irradiación de 0.53 mM de 2,4-D en presencia de P25 y ECT-1023t con 1 g.L<sup>-1</sup> a pH = 3: (▲) DCF formado con P25, (▲) con ECT-1023t, (◆) con P25+10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (■) con ECT-1023t+10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; y (b) degradación de 0.53 mM de 2,4-DCF a pH 3 y 5 con P25 y ECT-1023t (carga 1 g.L<sup>-1</sup>).

#### 4.4.7 Efecto de los iones presentes

El efecto de los iones (efecto salino) sobre el proceso heterogéneo implicado en la Fotocatálisis Heterogénea juega un importante papel regulador, activador o inhibidor, sobre las diferentes etapas que están involucradas en toda esta cinética. Tanto en las etapas físicas como en las etapas químicas. Se hace pues importante estimar el efecto de la presencia de estos iones sobre la cinética fotocatalítica heterogénea, dado que los efluentes acuosos reales contaminados presentan un efecto salino nada despreciable. Los sistemas reales son sistemas de elevada fuerza iónica, y dependiendo del pH en el que se encuentren la interacción con el fotocatalizador será diferente. En este sentido, el estudio del efecto salino en esta Tesis Doctoral se ha diseñado en dos etapas: Una primera etapa que consiste en evaluar el efecto sobre reactores de Laboratorio, y otra que consiste en realizar los estudios con efluentes reales a escala de Planta Piloto Solar.

Para evaluar el efecto de los iones del medio sobre el tratamiento fotocatalítico del contaminante en ensayo, y con los fotocatalizadores utilizados a escala de Laboratorio, se elaboraron muestras de agua sintética que contenían los iones principales presentes en la mayoría de las aguas reales que posteriormente se usarán en la fotodegradación del 2,4-D en escala de Planta Piloto Solar.

Como el valor óptimo de pH se ha establecido en 3, a este valor tanto el P25 como el ECT-1023t se encuentran con predominio de carga positiva ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ ), por lo que los cationes no son demasiado influyentes en la superficie del fotocatalizador, dado que la repulsión electrostática con las cargas positivas localizadas en la misma van a impedir la adsorción de estas especies iónicas. En consecuencia, es importante ver el efecto de los aniones en estas condiciones de reacción. Según Choi et al., los iones tienen un efecto diferente sobre el proceso de degradación fotocatalítica (77, 78) y depende del pH de la disolución (79, 80). Nos interesan, por tanto, los aniones tipo carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, nitratos, etc., por lo que hemos simulado el agua sintética, incorporando al agua destilada, cantidades equivalentes a las que se encuentran en promedio en las aguas reales, las correspondientes sales bicarbonatadas, sulfatadas y cloruradas. Según Aligebic et al. (81), este tipo de aniones puede actuar como un sumidero de radicales hidroxilo, a través de reacciones sobre la superficie del fotocatalizador del tipo:



También la presencia de los iones puede competir con los centros activos de adsorción bloqueándolos e impidiendo la adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador. Así, por ejemplo los cloruros se adsorben fuertemente

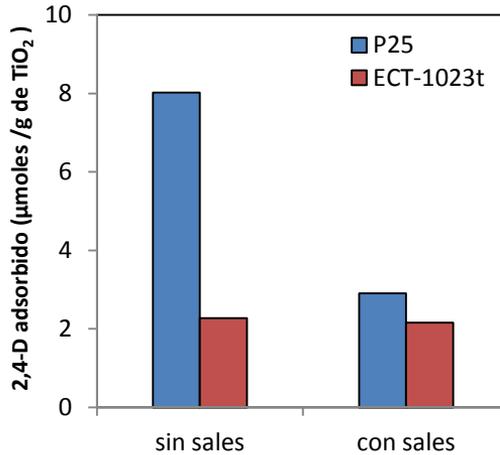
sobre la superficie del P25 a pH 3 y reducen la velocidad de fotodegradación (55, 83).

Así se ha procedido a mezclar diferentes sales: 42 ppm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 45 ppm de  $\text{NaCl}$  y 100 ppm de  $\text{NaHCO}_3$  para tener concentraciones en ppm de  $\text{Cl}^-$ , de  $\text{SO}_4^{2-}$  y de  $\text{HCO}_3^-$  en la disolución final del 2,4-D parecidas al que tenemos en el agua real que vamos a usar a escala de Planta Solar. Luego hemos hecho el mismo experimento con concentraciones en sal 10 veces más grandes.

#### 4.4.7.1 Efecto salino y adsorción

Para ver el efecto comparativo de los iones en la adsorción del 2,4-D sobre ambos fotocatalizadores a pH 3 se procedió a mantener en agitación y en oscuridad, una disolución de 0.3975 mM de 2,4-D con  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t y P25, respectivamente, durante una hora. Después se ha tomado una alícuota de la suspensión, determinándose la concentración del contaminante en la misma, el valor obtenido se sustrajo del valor de concentración inicial (blanco de 2,4-D).

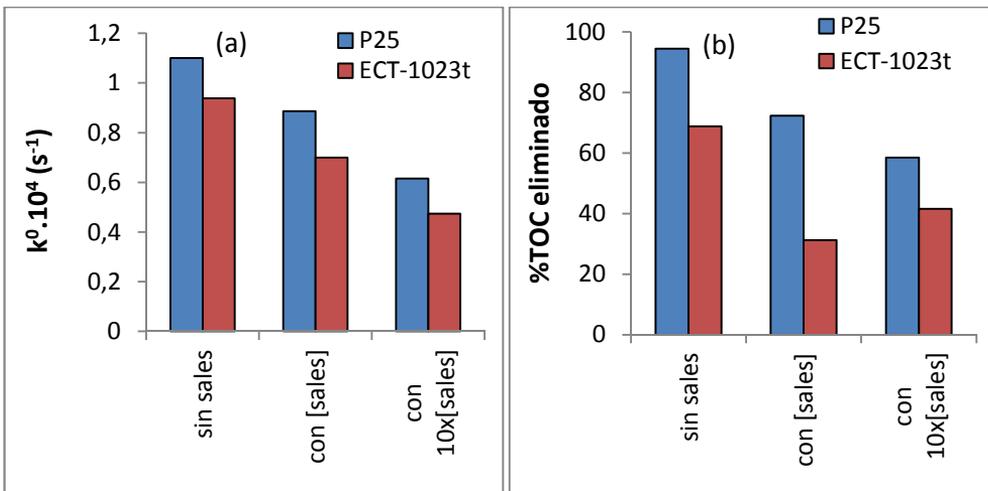
Los resultados obtenidos se han representado en Figura 34, en la que se puede apreciar que la adsorción del 2,4-D sobre el fotocatalizador comercial P25 se halla significativamente inhibida por la presencia de las sales en el medio, este efecto no es significativo para el caso del fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio, el ECT-1023t. Este comportamiento confirma, por un lado, que la adsorción sobre el ECT-1023t no es un paso necesario para la degradación del 2,4-D.



**Figura 34.** Moles de 2,4-D adsorbidos sobre P25 y ECT-1023t en presencia de sales ( $C_0=0.3975$  mM, carga= $1$  g·L<sup>-1</sup>, pH 3)

#### 4.4.7.2 Efecto salino: Fotodegradación y mineralización del 2,4-D

Los estudios de fotodegradación se han realizado posteriormente a los ensayos de adsorción sobre la misma disolución del contaminante y a pH 3. Los resultados de fotodegradación y mineralización están representados en las siguientes Figuras 34a y 34b, respectivamente.



**Figura 35.** (a) Efecto de los sales en la degradación del 2,4-D y (b) % de TOC eliminado en 120 min con P25 y ECT-1023t ( $C_0=0.3975$  mM, carga= $1$  g·L<sup>-1</sup>, pH 3)

En la Figura 35a se aprecia claramente que la presencia de los aniones (sulfatos y cloruros principalmente) afectan negativamente a la velocidad de fotodegradación del 2,4-D. El efecto de inhibición está más acentuado cuando se aumenta la concentración de los aniones en el medio: la constante aparente disminuye hasta un 50% cuando la concentración de los aniones se multiplica por diez. Además, la presencia de los aniones ralentiza mucho la mineralización del 2,4-D y de sus fotoproductos intermedios, tanto más cuanto más elevada sea la concentración iónica (Figura 35b). Por ejemplo, en el caso del P25 el porcentaje de TOC eliminado pasa de aproximadamente un 95 % sin iones a un 72% y un 58% en presencia de disoluciones salinas con concentración menor y mayor, respectivamente.

En el caso del ECT-1023t, el porcentaje de de TOC eliminado pasa de 68 % sin sal a 31% y 40% en presencia de sales con concentración menor y mayor (10 veces). En todos los casos, la presencia de sales afecta de manera igual sobre la fotodegradación y la mineralización del 2,4-D con los dos fotocatalizadores. De acuerdo con la bibliografía consultada, se han obtenido resultados similares por Kamble et al. (42) con la adsorción, la fotodegradación y la mineralización del DCA y del 2,4-D con P25; y por Piscopo (55) con la fotodegradación del ácido benzoico con P25 en presencia de cloruros.

#### 4.4.8 Comparación en la evolución de la Toxicidad sobre lentejas agua *Lemna minor*

**Tabla 11.** Comparación en la evolución de la toxicidad sobre las lentejas de agua *Lemna minor* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D con P25 y ECT-1023t ( $C_0=0.53$  mM, pH=3, carga  $1g.L^{-1}$ ).

Tiempo (min)	% inhibición con Degussa P25	% inhibición con ECT-1023t
0	45.80	45.80
60	100	100
135	89.48	100
180	24.84	5.80
240	OFF CURVE	OFF CURVE

Comparando los dos fotocatalizadores se ve en los resultados de la Tabla 11 que la toxicidad aguda sobre *Lemna minor* se elimina más rápidamente durante la fotodegradación de 0.53 mM de 2,4-D en presencia de ECT-1023t que en el caso de P25. En efecto a las 3 horas de tratamiento fotocatalítico con ECT-1023t la muestra ya está destoxificada (% inhibición de casi un 6%) mientras que la tratada con P25 mantiene una toxicidad significativa (% inhibición de casi un 25%). Este resultado es compatible con la explicación dada anteriormente acerca de que el intermedio más tóxico el 2,4-DCF se elimina más rápido en presencia del ECT-1023t que con el P25 como fotocatalizador.

#### 4.4.9 Comparación en la evolución de la Toxicidad sobre bacterias marinas *Vibrio fischeri*

**Tabla 12.** Comparación en la evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* para diferentes tiempos durante la degradación del 2,4-D con P25 y ECT-1023t ( $C_0=0.53 \text{ mM}$ , carga  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

	Degussa P25				ECT-1023t			
	pH 3		pH 5		pH 3		pH 5	
Tiempo	Sin $\text{H}_2\text{O}_2$	+ $\text{H}_2\text{O}_2$						
0 min	53.75	53.75	53.75	53.75 (0min)	48.21	53.75	53.75	53.75(0min)
60 min	98.46	0	86.32	52.9 (15min)	99.90	0	99.70	45.47(15min)
120 min	93.02	0	42.94	52.7(30min)	99.59	0	20.82	36.19(30min)
180 min	1.291	0	9.175	2.30 (45min)	0	0	0	0 (45min)
240 min	0	0	0	0 (60min)	0	0	0	0 (60min)

La misma tendencia que se observó en los ensayos con *Lemna minor*, puede establecerse para los ensayos sobre *Vibrio fischeri*, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 12. En dicha Tabla se aprecia como a pH 3 y en ausencia de peróxido de hidrógeno, no hay diferencias entre los fotocatalizadores ensayados. Sin embargo a pH 5 el fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio es más rápido en destoxificar la muestra. En efecto, al cabo de 2 horas de tratamiento el fotocatalizador ECT-1023t reduce la toxicidad en un 80%, mientras que el P25 tan sólo la reduce a la mitad.

Al realizar los ensayos en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la muestra llega a destoxificarse antes de la hora de tratamiento a pH 3 y 5 con ambos fotocatalizadores, debido al efecto sinérgico del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la eliminación de los intermedios más tóxicos del 2,4-D, principalmente el 2,4-DCF. La evolución de la toxicidad se correlaciona perfectamente con la eliminación del mencionado

intermedio tóxico. Además, durante la fotodegradación del 2,4-DCF no se produce aumento detectable de la toxicidad con los métodos de ensayo empleados. Desde un punto de vista práctico, el ECT-1023t es mejor fotocatalizador que el P25 para destoxificar aguas contaminadas por el herbicida 2,4-D

#### 4.4.10 Comparación en el consumo del $H_2O_2$ durante la degradación del 2,4-D

El peróxido de hidrogeno remanente se elimina de las muestras antes de los bioensayos con el método de la catalasa descrito anteriormente. En resumen, el  $H_2O_2$  se consume mucho más a pH 5 que a pH 3 durante la degradación del 2,4-D con los dos fotocatalizadores P25 y ECT-1023t debido al hecho de que el oxidante actúa más intensamente sobre el intermedio mayoritario que se elimina mejor a un valor de pH igual a 5 (56,71). Se aprecia en la Tabla 13 que a la hora de fotodegradación, casi todo el peróxido de hidrógeno se elimina del medio a pH 5 con ambos fotocatalizadores (93.4% y 80.1% del  $H_2O_2$  inicial fueron consumidos, respectivamente, con P25 y ECT-1023t).

**Tabla 13.** Comparación entre P25 y ECT-1023t en el consumo del peróxido de hidrogeno durante la cinética de degradación del 2,4-D a pH 3 y pH 5 ( $C_0=0.53$  mM, carga  $1g.L^{-1}$ )

	<b>pH 3</b>	<b>pH 5</b>
<b>% <math>H_2O_2</math> consumido a los 60 min de degradación con P25</b>	40.6	93.4
<b>% <math>H_2O_2</math> consumido a los 60 min de degradación con ECT-1023t</b>	29.2	80.1

## 4.5 Conclusiones

- Los resultados del estudio de comparación del ECT-1023t con P25 muestran que el P25 elimina mejor el 2,4-D que el ECT-1023t a pH 3. Sin embargo, a valores de pH cercanos a los valores que se tienen en las aguas reales (entre 6 y 8), el ECT-1023t presenta una mayor eficacia a la hora de fotodegradar, mineralizar y destoxificar el 2,4-D y sus intermedios tóxicos.
- Además, el ECT-1023t elimina mucho más rápidamente al intermedio mayoritario, el 2,4-DCF, que es mucho más tóxico que el herbicida parental. Este resultado es muy interesante dado que es difícil encontrar el 2,4-D en concentraciones importantes en el medioambiente porque se biodegrada fácilmente transformándose en su intermedio principal, más persistente en el medio (es un Contaminante Orgánico Persistente, COP o su equivalente en inglés POP) y mucho más tóxico.
- Por otro lado, el ECT-1023t es un fotocatalizador que decanta más fácilmente que el comercial P25 debido al tamaño mayor de sus partículas que pueden formar agregados mayores. Una de las claves importantes de los procesos catalíticos heterogéneos líquido-sólido, donde el sólido preferentemente es el catalizador, es la separación del catalizador para poderlo reutilizar. Si se tiene un fotocatalizador fácilmente decantable es factible trabajar con condiciones de carga mayor, dada la facilidad con la que se separa del medio de reacción una vez terminado el tratamiento. Esto es precisamente lo que se puede hacer con el fotocatalizador ECT-1023t comparado con el P25.

- La adición de peróxido de hidrógeno conduce a una aceleración de la fotodegradación, de la mineralización y de la destoxificación del contaminante ensayado bajo la acción de ambos fotocatalizadores.
- Finalmente, se debe destacar que la eficiencia de un fotocatalizador no se debe medir solamente sobre la velocidad de eliminación del compuesto parental, sino también evaluando la toxicidad de las muestras finales tratadas con el objetivo de eliminar intermedios que pueden ser mucho más tóxicos que el compuesto parental.

## 4.6 Referencias

1. Howard, P.H.E. "2,4-D." Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals Lewis Publishers (1991) 145-156.
2. U.S. Environmental Protection Agency. 2002. "Technical Fact Sheet on 2,4-D."
3. WHO, Environmental Health Criteria 84 (1989).
4. Pichat, J., D'Oliveria, J.C., Maffre, J.F., Mas, D. Destruction of 2,4-D in water by  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , or direct photolysis. In: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterdam (1993) 683–687.
5. Loos, M.A. Phenoxyalkanoic acids. In: Herbicides chemistry, degradation, and mode of action. P.C. Kearney et D.D. Kaufman. Marcel Dekker, NY (1975).
6. P. M. Mäklinen, T. J. Theno, J. F. Ferguson, J. E. Ongerth, J. A. Puhakka, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1434-1439.
7. Overview of the toxic effects of 2,4-D, Sierra Club of Canada (2005) 1-9
8. E. Brillas, J.C. Calpe, P.L. Cabot, Appl. Catal. B: Environ. 46 (1986) 381.
9. D.G. Hoover, G.E. Borgonov, S.H. Jones, M. Alexander, Appl. Environ. Microbiol. 51 (1986) 226.
10. Z. Aksu, E. Kabasakal, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, Sep. Purif. Technol. 35 (2004) 223–240.
11. ARLA. "Réévaluation des utilisations de l'acide (2,4-D) comme herbicide sur les pelouses et le gazon en plaques". Santé Canada (2005) 1-76.
12. US EPA. Reregistration Eligibility Decision (RED): 2,4-D. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Document 738-R-05-002 (2005) 1-320.
13. Bradberry S.M., Proudfoot A.T. and J.A. Vale. Poisoning due to chlorophenoxy herbicides. Toxicol. 23 ((2004)) 65-73.

14. Bradberry S.M., Watt B.E., Proudfoot A.T. and J.A. Vale. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 38 (2000) 111-122.
15. Klasco RK (ed): *Tomes ® System (Electronic Version)*. Thomson Micromedex, Greenwood Village, Colorado, USA (2005).
16. US EPA. *Toxicity Categories and Pesticide Label Statements* (2005).
17. Palmeira, C.M, A.J Moreno and V.M.C. Madeira. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 127 (1994) 50-57.
18. Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M. *Env. Imp. Ass.* 14 (1993) 469–489.
19. Venkov P, M Topashka-Ancheva, M Georgieva, V Alexieva, E Karanov. *Arch Toxicol.* 74 (2000) 560-566.
20. Osaki K, JF Mahler, JK Hasemann, CR Moomaw, ML Nicolette, A Nyska. *Toxicologic Pathology.* 29 (2001) 440-450.
21. Tuschl H, C Schwab. *Food Chem Toxicol.* 41 (2003) 385-393.
22. US EPA. *Reregistration Eligibility Decision (RED): 2,4-D*. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Document 738-R-05-002 (2005) 1-320.
23. IPCS: *International Program on Chemical Safety* (1997).
24. Arbuckle T.E., Savitz D.A., Mery L.S., and K.M. Curtis. *Epidemiology.* 10 (1999) 752-760.
25. Liu R.C., Hahn C. and M.E. Hurtt. *Fundam. Appl. Toxicol.* 3 (2000) 290-302.
26. Lu C, RA Fenske, NJ Simcox, D Kalman. *Environ Res* 84 (2000) 290-302
27. Fenske RA. *Occup Med.* 12 (1997) 221-237..
28. E. Brillas, J.C. Calpe and J. Casado, *Water Research*, 34 (2000) 2253-2262.
29. R. Zona, S. Solar and P. Gehringer, *Water Research*, 36 (2002) 1369-1374.
30. S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159 (2003) 289-300.
31. R. Liu, Y. Liu, C. Liu, S. Luo, Y. Teng, L. Yang, R. Yang and Q. Cai, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2434-2440.
32. V.O. Njoku and B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 391-399.

33. C. Badellino, C.A. Rodrigues and R. Bertazzoli, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 856-864.
34. R.R. Giri, H. Ozaki, T. Ishida, R. Takanami and S. Taniguchi, *Chemosphere*, 66 (2007) 1610-1617.
35. J.-y. Ma, X.-c. Quan, Z.-f. Yang and A.-j. Li, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 144-151.
36. A. Nasser, G. Sposito and M.A. Cheney, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163 (2000) 117-123.
37. D.H. Bremner, S.D. Carlo, A.G. Chakinala and G. Cravotto, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 416-419.
38. S. Kundu, A. Pal and A.K. Dikshit, *Separation and Purification Technology*, 44 (2005) 121-129.
39. Y.-h. Yu, J. Ma and Y.-j. Hou, *Journal of Environmental Sciences*, 18 (2006) 1043-1049.
40. X. Zhang, H. Liu, W. Li, G. Cui, H. Xu, K. Han and Q. Long, *Catalysis Letters*, 125 (2008) 371-375.
41. M.V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo and V. Murugesan, *Chemosphere*, 63 (2006) 1014-1021.
42. S.P. Kamble, S.P. Deosarkar, S.B. Sawant, J.A. Moulijn and V.G. Pangarkar, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 8178-8187.
43. H.K. Singh and M. Muneer, *Research on Chemical Intermediates*, 30 (2004) 317-329.
44. F.I. Galindo, R. Gómez and M. Aguilar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (2008) 119-125.
45. V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi and R. Gómez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 266-270.
46. M.A. Lemus, T. López, S. Recillas, D.M. Frías, M. Montes, J.J. Delgado, M.A. Centeno and J.A. Odriozola, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (2008) 107-112.

47. M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar and R.D. González, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 34-41.
48. T. López, M. Alvarez, F. Tzompantzi and M. Picquart, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37 (2006) 207-215.
49. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío and M. Macías, *Applied Catalysis B: Environ* 100(1-2) (2010) 346-354.
50. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003).
51. M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) 377.
52. M.I. Franch, J.A. Ayllón, J. Peral and X. Doménech, *Catalysis Today*, 76 (2002) 221-233.
53. Terzian, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 163.
54. M. C. Lu, G. D. Roam, F. J. N. Chen, C. P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76 (1993) 103.
55. Piscopo A., Robert D., Weber J. V., *Applied Catalysis B: Environmental*. 35 (2001) 117-124.
56. B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Esplugas, *Catal. Today* 101 (2005) 227-236.
57. C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494
58. Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M., Muneera, M., Bahnemann, D., 2007, *J. Molecular Catal A: Chemical* 264, 66-72.
59. N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Purification Technol.* 58 (2007) 91-98.
60. S.Ahmed , M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ Manag* 92 (2011) 311-330
61. M. Trillas, J. Peral and X. Domenech, *Appl. Catal. B*, 3 ( 1993) 45.
62. A. Hatipoglu, N. San, Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 119-129.

63. S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002) 75-85.
64. Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M. Catalysis Today 124 (2007), 133-148.
65. S. Malato, J. Blanco, M. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, A. Campos, Appl. Catal. B: Environ. 28 (2000) 163-174.
66. I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, Appl. Catal., B Environ. 41 (2003) 345-355.
67. S. Malato, P. Ferná ndez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catal. Today 147 (2009) 1-59
68. S.Malato, J.Blanco, C.Richter, B.Milow and M.I. Maldonado, Water Science and Technology, 40(4-5), 123 (1999)
69. C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas and J.M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency, *Int. J. Photoenergy* 7 (2005) 1–9.
70. R.A. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, V.H. Selzer, L.L. Sutter and S.R. Salman, J. Environ. Eng. 125 (1999) 77–85
71. E. Pulido Melián. “Tesis doctoral: *Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocátalisis heterogénea: síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub>*” (2010) 183-211
72. J.Blanco, S.Malato, C.Gasca, E. Bandala, S. Gelover and T. Leal.“Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea,” In: M. A. Blesa, Ed., *Eliminación de Contaminantes por Fotoca- tálisis Heterogénea*, La Plata (2001) 51-76
73. A.G. Agrios, Pierre Pichat, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006) 130–135.
74. B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 163–168.
75. W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, Wat. Res. 31 (1997) 1728-1732.
76. Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E. and Linucci, L., Langmuir.9 (1993) 2995–3001.

77. Choi, W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* 37 (1997) 889.
78. Calza, P.; Pelizzetti, E. *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1839.
79. H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997) 37.
80. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 147.
81. Alibegic, D., Tsuneda, S. and Hirata, A., 2003, *The Canadian J Chem Eng.* 81 (2003) 733–740.
82. K.H. Wang, Y.H. Hsieh, C.H. Wu, C.Y. Chang, *Chemosphere* 40 (2000) 389.
83. Zhang, L., Yan, F., Su, M., Han, G., Kang, P. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54 (8) (2009) 1210-1216.
84. R. Celis, M.C. Hermosín, L. Cox and J. Cornejo, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 1200-1206.



**5 DEGRADACION FOTOCATALÍTICA DE LA**  
**BENTAZONA A ESCALA DE LABORATORIO**  
**BAJO RADIACIÓN ARTIFICIAL.**



## 5 Degradación fotocatalítica de la bentazona a escala de laboratorio bajo radiación artificial

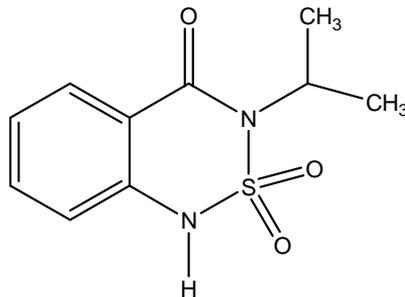
### 5.1 Introducción

#### 5.1.1 Utilización y Fuentes de contaminación

La bentazona (Figura 1) es un herbicida selectivo que actúa por contacto (Nº CAS 50723-80-3, y la sal sódica Nº CAS 25057-89-0). Dicho compuesto es más conocido por su nombre comercial *BASAGRAN* (BASF, Alemania 1970). La bentazona pertenece al grupo de los derivados de la tiadiazina, su molécula contiene heteroátomos de nitrógeno y de azufre. Cuando entra en contacto con las hierbas actúa como inhibidor del transporte de los electrones durante el proceso de fotosíntesis (1), provocando estrés oxidativo por acumulación de los electrones fotosintéticos en el sistema PSII. La acumulación provoca la aparición de una importante cantidad de especies radicalarias altamente reactivas, tales como la clorofila triplete y el oxígeno singlete (ROS, *Reactive Oxygen Species*, Especies Reactivas del Oxígeno), causantes del mencionado estrés. La bentazona tiene un valor de  $pK_a$  de 3.3 a 24°C, la solubilidad en agua a pH 7 es de  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a 20 °C. No obstante, la sal sódica de esta tiadiazina es mucho más soluble en agua ( $2300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). En Senegal, este herbicida, generalmente, se mezcla con *DICLORPROP-P* (Ácido 2,4-diclorofenoxy propiónico, Nº CAS 120-36-5), y se usa de forma intensiva en toda la zona agrícola del Valle del Río Senegal para eliminar las malas hierbas en los cultivos de arroz. Dicho herbicida es económicamente barato ( $12 \text{ €}\cdot\text{L}^{-1}$ ) dado que se formula en una versión concentrada que permite frecuentes usos.

Por su persistencia en los suelos del orden de 2 a 3 meses (2) y por su uso común en agricultura, la bentazona se puede encontrar fácilmente en las aguas subterráneas y superficiales en concentraciones por encima de las permitidas (3). La bentazona se muestra muy resistente a la hidrólisis en disoluciones de pH controlado: 5, 7 y 9; y su eliminación del medio acuático

parece depender de su fotólisis (4). La bentazona y sus metabolitos: 6-hidroxibentazona y 8-hidroxibentazona se pueden encontrar en los alimentos.



**Figura 1.** Estructura molecular de la Bentazona

### 5.1.2 Toxicología

La bentazona no es bioacumulativa debido fundamentalmente a su débil coeficiente de distribución octanol/agua, y presenta una toxicidad aguda muy baja (5). En animales de laboratorio, la bentazona ha mostrado toxicidad aguda; por ejemplo después de una exposición oral, los ratas y ratones han mostrados signos de disnea, apatía, postración. En perros y gatos, vómitos y convulsiones. La bentazona es moderadamente irritante para la piel y los ojos (6,7).

Aunque hay pocos datos sobre la toxicidad de la bentazona en humanos, en un trabajo de Morgan (8) se informa que la inyección de bentazona provoca vómitos, diarrea, disnea, temblores y debilidad; además se sospecha que actúa como irritante de las vías respiratorias.

### 5.1.3 Antecedentes

En la bibliografía se encuentran algunos trabajos dedicados a la adsorción y a la degradación fotocatalítica de la bentazona. Existen trabajos

recientes que se centran en la eliminación de este herbicida por adsorción sobre carbón activo (9,10).

Pourata y colaboradores publican un trabajo en el que la bentazona se toma como contaminante modelo que sirve para comparar la fotoactividad de un fotocatalizador nanocristalino sintetizado a partir de la hidrólisis del  $TiCl_4$  y que contienen diversas fases cristalinas tipo anatasa y rutilo (11), Pelizzetti y colaboradores usan un fotocatalizador comercial, Degussa P25, para fotodegradarlo bajo radiación artificial (12).

La degradación de la bentazona en suelo ha sido también estudiada por algunos autores:

- Así pues, Ke-Bin Li y colaboradores (13) han comparado la degradación de este herbicida solo, o combinado con atrazina mediante incubación en suelo con o sin esterilización por medio del empleo de autoclave.
- Davezza y colaboradores (14) han fotodegradado suelo contaminado por bentazona después de lavarlo con tres diferentes surfactantes del tipo alquil-polioxo-etilenos mediante fotocátalisis heterogénea usando Degussa P25 como fotocatalizador.
- Un trabajo de Eyheraguibel y colaboradores (15) informa de la fotólisis comparativa de la bentazona en suelo, sobre un soporte superficial y en agua, utilizando radiación solar artificial.
- Castillo y colaboradores (16) lo han degradado por el sistema de disociación de la lignina del champiñón *Phanerochaete chrysosporium*.
- También existe desde 1989 una patente europea de eliminación fotocatalítica de la bentazona en las aguas frescas en presencia de dióxido de titanio (17).

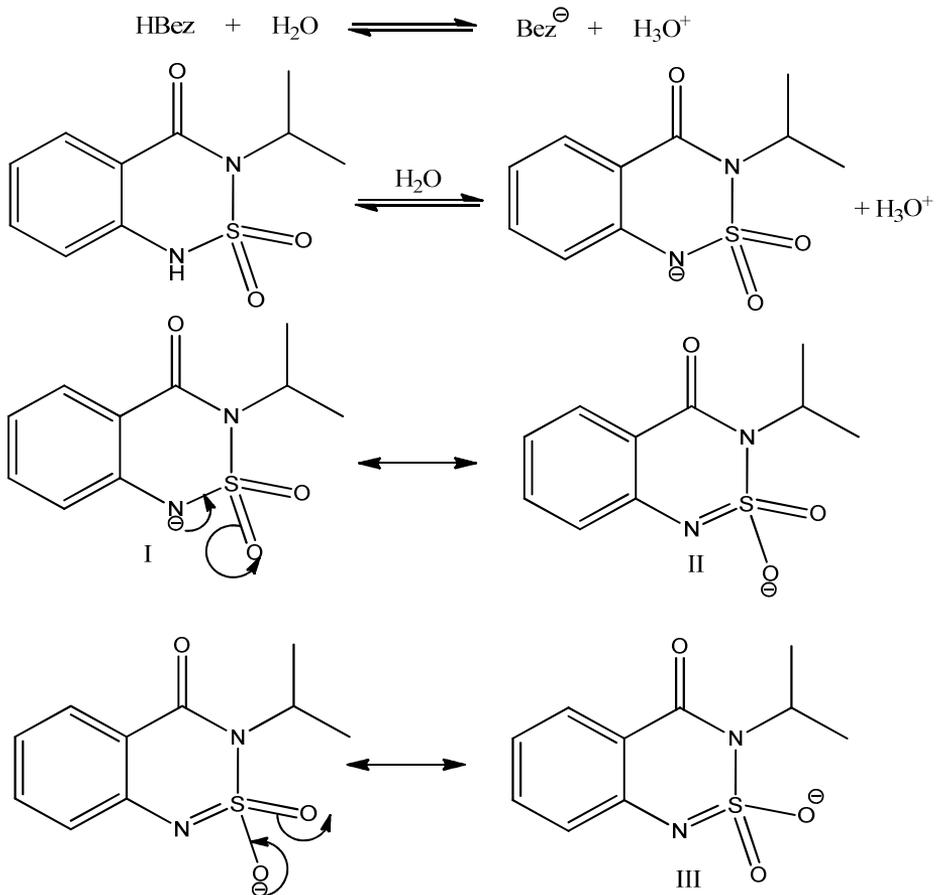
En este capítulo de la Tesis Doctoral, se compara la eficacia del proceso de fotocátalisis heterogénea sobre la bentazona entre un fotocatalizador sintetizado en nuestro Laboratorio mediante el método citrato-sol-gel y basado en  $TiO_2$  (ECT-1023t), y uno comercial, P25. Dicha comparación se hará tanto desde el punto de vista de la fotodegradación, como desde la mineralización. Además, se analizará con detalle la optimización de los parámetros

operacionales (pH, carga del fotocatalizador, concentración de contaminante, etc.), el efecto de aditivos co-oxidantes y la toxicidad. El fotocatalizador ECT-1023t ha sido probado en la fotodegradación y destoxificación de compuestos fenólicos (18), y se ha mostrado, en estos casos, más eficiente que el comercial P25.

## 5.2 Fotocatalizador P25

### 5.2.1 Efecto del pH del medio

La bentazona es un ácido débil de  $pK_a$  de 3.3, el hidrógeno protonizable es el que está unido al nitrógeno, la cesión de este hidrógeno en forma de protón está favorecida por las tres estructuras resonantes que se pueden formar una vez estabilizada la forma aniónica de la bentazona. En el esquema 1, se muestra el equilibrio de disociación ácida para la bentazona, así como las mencionadas estructuras (I, II y III).

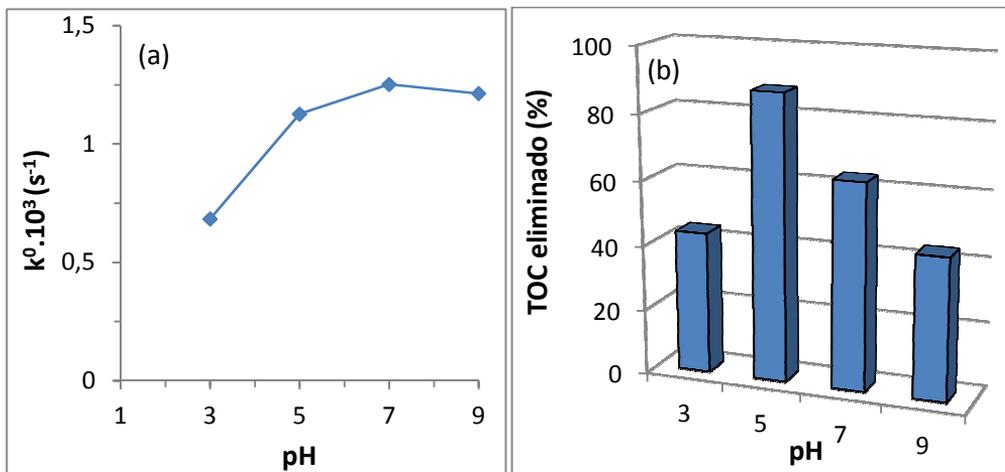


**Esquema 1.** Equilibrio acuoso de acidez para la bentazona, HBez, y las estructuras resonantes que se pueden obtener a partir de la forma aniónica.

La aplicación de la constante de equilibrio a la reacción de disociación ácida, nos conduce al valor de la constante de acidez:

$$K_a = \frac{C_{Bez^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HBez}} = 10^{-3.3} \quad T = 24^\circ C \quad (1)$$

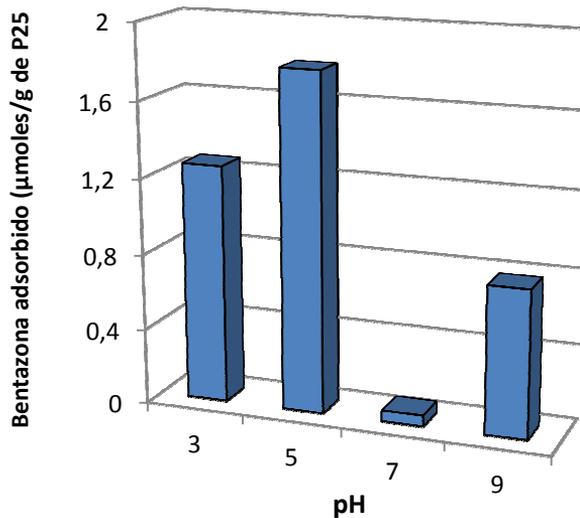
Si se trabaja en medios acuosos con un valor de pH por encima de 3.3, la forma que predomina en el medio para el contaminante es la forma aniónica, y dependiendo del valor del potencial de carga cero del fotocatalizador a ese pH, se producirán atracciones o repulsiones electrostáticas entre el fotocatalizador y el sustrato, favoreciendo o no, respectivamente, la adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador.



**Figura 2:** Velocidad inicial aparente de degradación de la bentazona (a) y %TOC eliminado en 120 min (b) en función del pH de la reacción ( $C_0=0.1325\text{mM}$ ,  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25).

Por todo esto, el valor del pH de un sistema acuoso sometido a Fotocatálisis Heterogénea juega un papel muy importante en la fotodegradación de contaminantes orgánicos, puesto que condiciona la carga superficial del fotocatalizador, y la formación y el tamaño de los agregados (19,20). Se ha estudiado la adsorción, la fotodegradación y la mineralización de la bentazona con P25, a diferentes valores de pH de reacción comprendidos entre 3 y 9. En la Figura 2a, se muestran los valores de las constantes cinéticas aparentes de primer orden en función del pH de reacción. Se observa un incremento importante de los valores de las constantes cinéticas aparentes de fotodegradación con el aumento del pH entre el valor 3 y 5 (aumento de casi el doble); posteriormente, el valor de la constante aparente de fotodegradación prácticamente permanece constante para los siguientes valores de pH ensayados. El máximo relativo en el valor de la constante aparente se sitúa en el entorno del pH 7. Se puede establecer, por tanto, la siguiente tendencia observada para los valores de la constante aparente de fotodegradación: y finalmente una ligera caída a partir de pH 7 siguiendo la tendencia  $\text{pH } 7 > \text{pH } 9 > \text{pH } 5 \gg \text{pH } 3$ . EL valor de pH 7 era también el pH óptimo de degradación de la bentazona en una patente europea del año 1989 publicado por Borgarelli y Pelizzetti (17).

En la Figura 2b, se muestran los porcentajes del contenido en carbono orgánico total que han sido eliminados del medio de reacción (mineralización del contaminante) en función de los valores de pH. Se observa que la mineralización se comporta de una forma un poco diferente a la fotodegradación,  $\text{pH } 5 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9 \sim \text{pH } 3$ . Observando dichos resultados, se aprecia que el óptimo de pH para la mineralización está alrededor de 5, con un porcentaje de 87.58% frente a 63.32% para el valor de pH 7, y para un tiempo de Fotocatálisis de 2 h. A valores de pH 3 y 9, los porcentajes de TOC eliminados son, respectivamente, 43.57% y 43.59%. El resultado en este parámetro de mineralización se puede correlacionar con la fotodegradación de intermedios a pH 5.



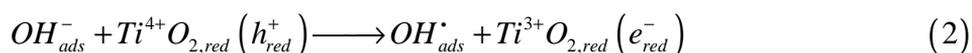
**Figure 3:** Moles de bentazona adsorbidos en oscuridad en función del pH ( $C_0=0.1325$  mM,  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de P25)

De acuerdo con los experimentos de adsorción realizados en oscuridad, se puede ver que el número de moles de bentazona adsorbidos sobre la superficie por gramo de P25 es muy pequeño para todos los valores de pH entre 3 y 9 (Figura 3). La tendencia global observada es una disminución de la adsorción sobre el fotocatalizador con el aumento de los valores de pH. A valores de pH por encima de su  $\text{pK}_a$  (3.3), la bentazona está preferentemente en su forma aniónica, como se ha reflejado en el esquema 1.

Además, teniendo en cuenta el valor del pH para el potencial de carga cero del fotocatalizador comercial P25, que está entre 5.6 y 6.4, si el pH está por debajo de este valor y por encima del  $\text{pK}_a$  del contaminante, tendríamos al fotocatalizador con predominio de carga positiva superficial, y al contaminante en forma aniónica. No es de extrañar, por tanto, que el máximo de adsorción lo

tenga a pH 5. No obstante, a pesar de este valor máximo, se debe destacar que la adsorción no es significativa desde el punto de vista estadístico. En consecuencia, a valores de pH por encima del pH del potencial de carga cero, la superficie del fotocatalizador estaría cargada negativamente, igual que el sustrato, por tanto, se producirían repulsiones electrostáticas entre dichas partículas, provocando una adsorción mucho más débil sobre la superficie del fotocatalizador. A la vista de los resultados obtenidos en fotodegradación y adsorción en oscuridad no parece necesaria la segunda para que se produzca la primera. Esto es, no parece que la bentazona, sobre P25, necesite adsorberse, no es una etapa obligatoria para su fotodegradación.

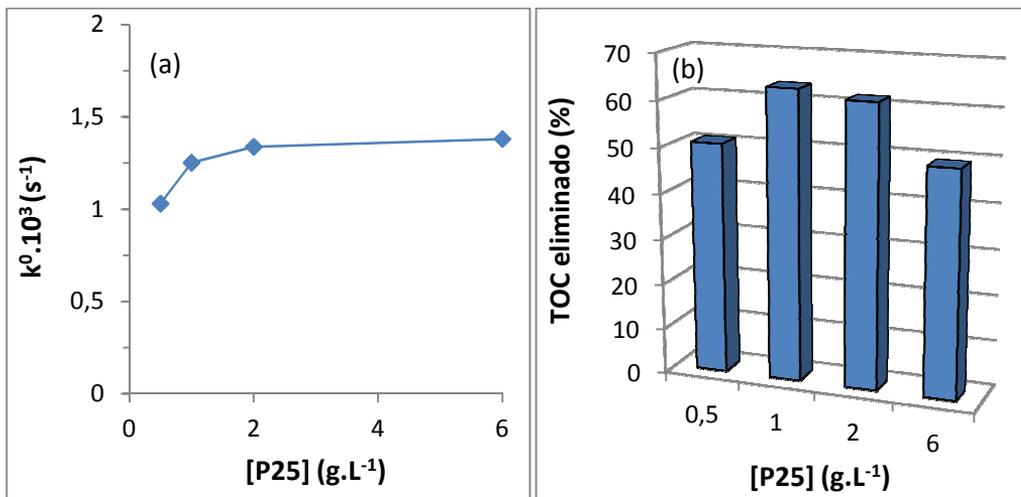
En efecto, la disminución de adsorción sobre el fotocatalizador a valores mayores de pH no se correlaciona con lo observado en los valores de las constantes cinéticas aparentes. Es decir, no hay una disminución consecuente en la cinética de fotodegradación que pueda asociarse a la disminución de la adsorción. La adsorción, como etapa previa para la actividad fotocatalítica, no es capaz de justificar la fotodegradación que experimenta el contaminante en función del pH (21). Un resultado similar se obtuvo durante el proceso de fotodegradación del ácido ftálico en presencia del fotocatalizador comercial P25 (22). Un argumento que podría explicar tal comportamiento es el incremento significativo en los valores de la concentración de iones hidroxilos en el medio susceptibles de ser oxidados a radicales hidroxilos, de acuerdo a un esquema que podría representarse a través de la ecuación (2):



En efecto, según algunos autores, a valores de pH ácidos los huecos son los mayores productos de la etapa de oxidación mientras que a valores de pH neutros o básicos los radicales hidroxilos son las especies predominantes (47,48). En otras palabras, un aumento en el valor del pH favorece la producción de radicales hidroxilo a partir de los iones correspondientes.

Como resumen de estas observaciones se puede establecer que un aumento del pH favorece la fotodegradación del contaminante parental, no a expensas de una mayor adsorción. Sin embargo, la eliminación completa de los intermedios necesitan un pH de 5 en el que fotocatalizador se halla preferentemente con una distribución de carga positiva mayor. El hecho de que la mineralización disminuya con el aumento del pH parece indicar que aumenta la repulsión con los intermedios por cambio del tipo de carga sobre el fotocatalizador.

### 5.2.2 Efecto de la carga de fotocatalizador en el reactor

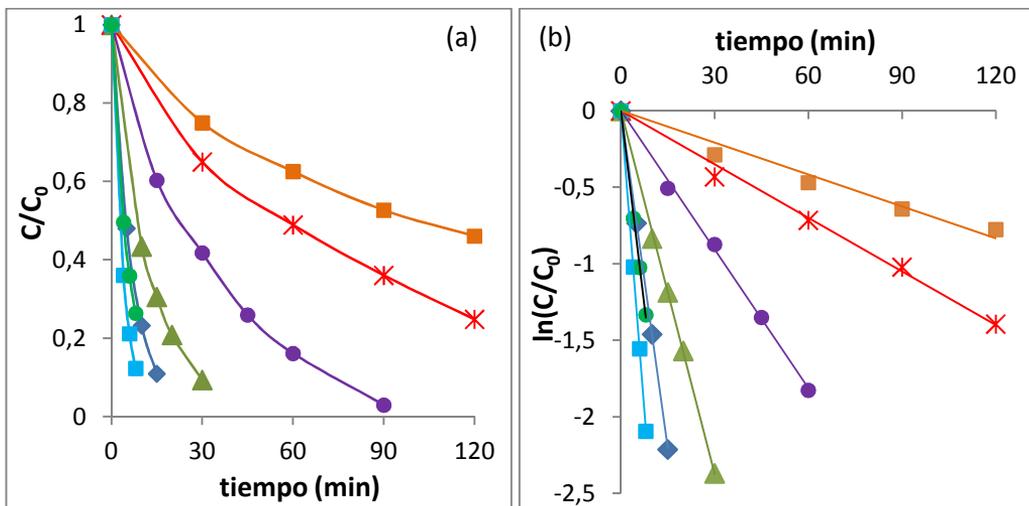


**Figure 4:** (a) Efecto de la carga de P25 sobre la cinética de fotodegradación de la bentazona y (b) el %TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.1325 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=7$ , carga  $\text{P25}=0.5\text{-}6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Se ha estudiado el efecto de la carga de fotocatalizador sobre la degradación de 0.1325 mM de bentazona a pH 7 variando la carga de 0.5 a 6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se puede ver a través la figura 4a que cuando la carga varía de 0.5 a 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  la constante aparente de primer orden de degradación de la bentazona aumenta en un 25%. Cuando la carga pasa de 1 a 2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  la constante

aparente aumenta solo un 6.5%, permaneciendo casi constante para los valores de carga superiores. El ligero incremento entre la carga 1 y 2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , desde un punto de vista práctico y económico, no justifica trabajar con esa carga. Este parámetro, además presenta el mismo óptimo en los estudios de mineralización realizados, tal y como se puede apreciar en la Figura 4b. Por tanto, el valor óptimo para este parámetro y para este contaminante se ha establecido en  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  tanto para la fotodegradación como para la mineralización de un efluente acuoso de bentazona con un valor de concentración de 0.1325 mM. Al igual que sucedía con el contaminante 2,4-D y para este mismo fotocatalizador (P25), a valores mayores de carga de fotocatalizador, se observa el fenómeno de dispersión de la luz por parte de las partículas de fotocatalizador en suspensión (23, 24).

### 5.2.3 Efecto de la concentración inicial de Bentazona: Aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood



**Figure 5:** Perfiles de concentración relativos en la cinética de degradación de la bentazona para diferentes concentraciones iniciales ( $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  P25,  $\text{pH}=7$ ): (■) 0.022 mM (●) 0.044 mM, (◆) 0.05 mM (▲) 0.1 mM, (●) 0.25 mM, (\* ) 0.53 mM, (■) 0.75 mM.

El efecto de la concentración inicial de contaminante es un parámetro importante en fotocátalisis heterogénea. En esta etapa, se ha estudiado el efecto de la concentración inicial sobre la fotodegradación de la bentazona a pH 7 con fotocatalizador P25 en un rango de concentraciones iniciales que van desde 0.022 a 0.75 mM (Figura 5).

En la Tabla 1, se muestran los valores de las constantes aparentes de primer orden obtenidas de las pendientes de las gráficas  $\ln(C/C_0)$  vs tiempo (Figura 5b). Los valores de las pendientes se corresponden con ajustes de regresión con valores de coeficiente de correlación cercanos a la unidad. Esto implica, desde el punto de vista cinético y para este modelo, la práctica ausencia de interferencias debida a posibles intermedios que compitan por los sitios de adsorción. En otras palabras, para cada concentración se verifica la tendencia de cinéticas de *pseudo*-primer orden.

El valor de la constante aparente de primer orden va disminuyendo a medida que aumenta el valor de la concentración inicial del sustrato, y ésta es más intensa en los valores más bajos de concentración inicial de bentazona. Además, al contrario de lo que sucedía con el 2,4-D con el mismo fotocatalizador, la linealidad de los perfiles de concentración relativos a cinéticas de pseudo-primer orden,  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$ , se mantiene hasta la eliminación completa del sustrato. Es decir, de nuevo se ratifica que la interferencia que podrían ejercer los intermedios producidos, sobre la base de un modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, es muy débil durante la fotodegradación de la bentazona a todas las concentraciones iniciales estudiadas. A valores más altos de concentración inicial se produce el fenómeno de saturación de los centros activos y una insuficiencia de los radicales hidroxilos disponibles (25, 26, 27).

**Tabla 1:** Valores de constantes aparentes de primer orden ( $k^0$ ) y de la correspondiente velocidad de fotodegradación de la bentazona ( $r_0$ ) a diferentes concentraciones iniciales

$C_0$ (mM)	$k^0 \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$	$r_0$ (mM·s <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup> )
0.022	4.33	0.9997	0.9526
0.044	2.82	0.9969	1.2408
0.05	2.46	0,9999	1.2300
0.1	1.32	0.9993	1.3200
0.25	0.53	0.9979	1.3250
0.53	0.19	0,9933	1.0070
0.75	0.11	0.9658	0.8250

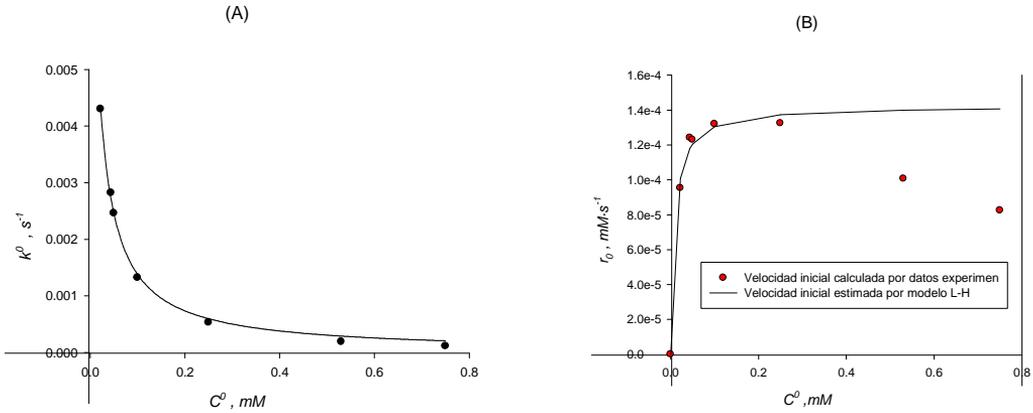
El ajuste directo  $k^0$  vs  $C_0$  es mejor que el método tradicional de linealización de la ecuación de Lagmuir-Hinshelwood, véase el conjunto de expresiones de la Ecuación 3. Dicho método de linealización se aplica sobre los datos de velocidad inicial o sobre los valores de la constante aparente inicial, y consiste en aplicar la transformada inversa a la mencionada ecuación y representar los resultados experimentales, así transformados:  $1/r^0$  vs  $1/C_0$  ó  $1/k^0$  vs  $1/C_0$  empleado por muchos autores y susceptible de muchos errores (28).

$$\left. \begin{aligned} r_0 &= k^0 \cdot C_{HBetz}^0 = \frac{kKC_{HBetz}^0}{1 + KC_{HBetz}^0} \\ k^0 &= \frac{kK}{1 + KC_{HBetz}^0} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{r_0} &= \frac{1}{k} + \frac{1}{kK} \frac{1}{C_{HBetz}^0} \\ \frac{1}{k^0} &= \frac{1}{kK} + \frac{1}{k} \frac{1}{C_{HBetz}^0} \end{aligned} \right\}$$

En la Figura 6 se ha graficado el ajuste de los datos experimentales  $k^0$  vs  $C_0$  al modelo de Langmuir-Hinshelwood mediante el programa Sigma Plot 11.0. Se ve claramente que los datos se ajustan muy bien a este modelo cinético dando lugar a un valor cercano a la unidad para el coeficiente de determinación ( $r^2=0.9976$ ). A partir de este modelo es posible obtener, teóricamente, los valores de la constante de adsorción ( $K=73 \pm 12 \text{ mM}^{-1}$ ) y de la constante cinética de la bentazona ( $k = 1.57 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5} \text{ mM} \cdot \text{s}^{-1}$ ). El valor de la constante de adsorción presenta un valor más alto que el que se obtiene a partir de los experimentos de adsorción en oscuridad, donde la adsorción fue inapreciable. Este resultado no es extraño y es bastante frecuente que se produzca la no coincidencia entre los mismos (22). Los factores que explican estas discrepancias son muy variados entre los que podríamos citar:

1. Los resultados cinéticos sobre los que se aplica el modelo de L-H, se obtienen bajo iluminación, los resultados de adsorción por el contrario se efectúan en oscuridad.
2. El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood aplicado es el más simple, ya que no tiene en cuenta la posible incorporación de los intermedios fotogenerados a los centros activos.



**Figure 6:** (A) Ajuste directo de  $k^0$  vs.  $C_0$  de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y (B) Ajuste a partir de los datos de la velocidad inicial.

Si se representan los valores de las velocidades iniciales frente a la concentración inicial (Figura 6-B) se observa que el modelo L-H explica bien el comportamiento para las concentraciones iniciales hasta 0.25 mM, para las concentraciones mayores se observa una importante desviación de los resultados experimentales con respecto al modelo. Esta desviación está justificada por la importancia que adquieren los intermedios fotogenerados sobre los centros de adsorción, y que no se están teniendo en cuenta en el modelo. La incorporación de esta información requiere del conocimiento del valor de las concentraciones de los intermedios que intervienen, si se conocieran se puede incorporar esta información en un modelo mejorado tal y como el que se representa en la ecuación (4).

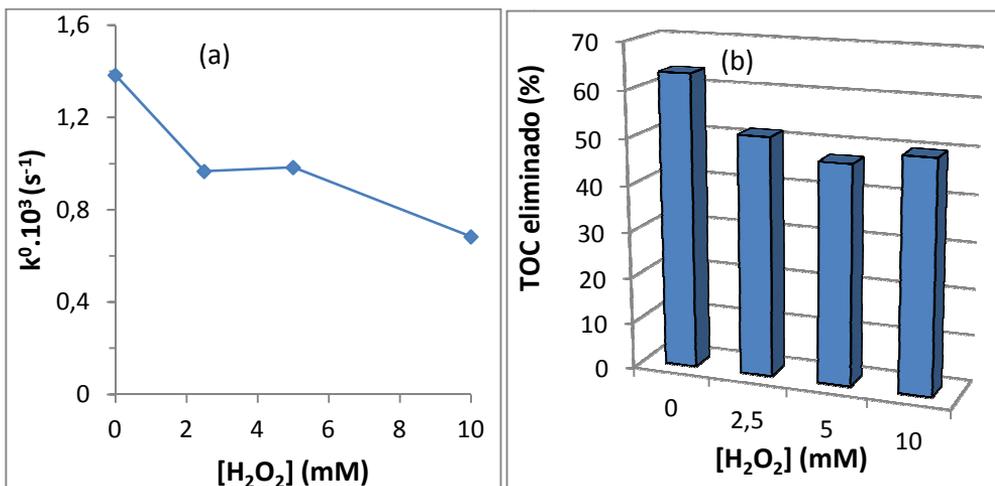
$$r_0 = \frac{kKC_{HBz}^0}{1 + KC_{HBz}^0 + \sum_{i=1}^N k_i C_i} \tag{4}$$

Siendo  $C_i$  la concentración de los intermedios que se pudiesen formar. Aunque la expresión de Langmuir-Hinshelwood está referida a las

concentraciones iniciales, deja de tener validez para valores de concentración inicial elevada, donde la constante cinética de *pseudo*-primer orden, para la fotodegradación, presenta valores mas pequeños que los correspondientes a las concentraciones iniciales mayores. Esto es debido probablemente, a la competencia por los centros por parte de otras especies presentes en el medio. Los perfiles de concentración relativos, no obstante, siguen verificando los modelos cinéticos aparentes de primer orden, dado que las concentraciones de los intermedios son poco importantes aun en este esquema. Sin embargo, cuando aplicamos el método diferencial de las velocidades iniciales y contrastamos el modelo L-H se observan las discrepancias para las concentraciones mayores del contaminante.

## 5.2.4 Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico

### 5.2.4.1 Peróxido de hidrógeno



**Figura 7.** Efecto de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-10mM) en la cinética de fotodegradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) de la Bentazona ( $C_0 = 0.1325 \text{ mM}$ , Degussa P25  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH= 7)

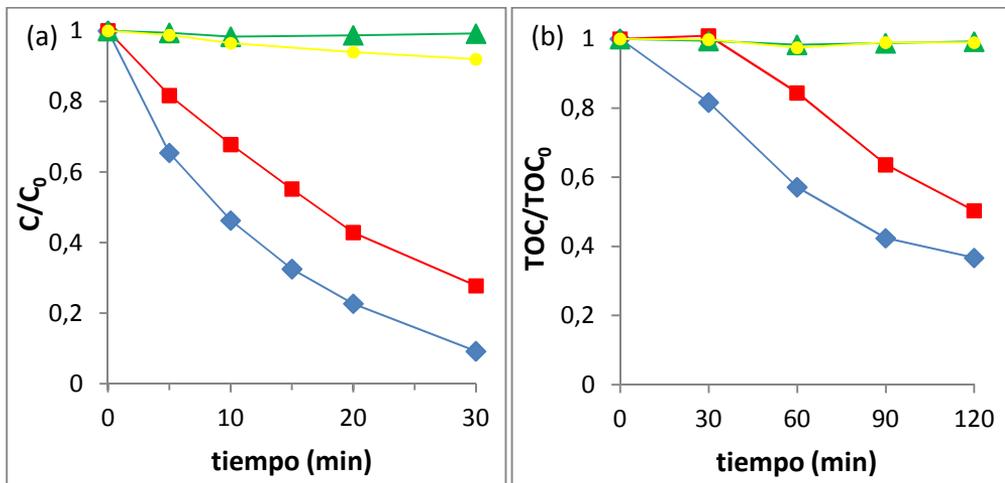
El peróxido de hidrogeno en muchos casos conduce a una importante mejora del proceso fotocatalítico pero también puede tener un efecto inhibitor debido a la modificación de la superficie del fotocatalizador (29,30). En la Figura 7, se han representado los resultados de fotodegradación (a) y mineralización (b) de 0.1325 mM de bentazona con fotocatalizador P25 a pH 7, en presencia de diferentes cantidades de peróxido de hidrogeno (0-10 mM).

Se observa en la Figura 7a un claro efecto de inhibición de la fotodegradación de la bentazona en presencia de  $H_2O_2$ , lo que se traduce en la disminución del valor de la constante aparente de primer orden a medida que aumenta la concentración en peróxido. La reducción es casi del 50% al añadir una concentración de 10 mM en peróxido.

Para la mineralización (Figura 7b) se aprecia una disminución del porcentaje de TOC eliminado a las 2 h con el aumento de la concentración del co-oxidante. Prácticamente, no se produce ninguna mineralización durante los primeros 30 minutos. La ausencia de mineralización en ese período, se traduce en una acumulación de carbono orgánico total en forma de intermedios procedentes de la fotodegradación del parental, que se fotodegrada durante ese período. Finalmente, la mineralización (eliminación de intermedios), empieza poco después de la desaparición del compuesto parental..

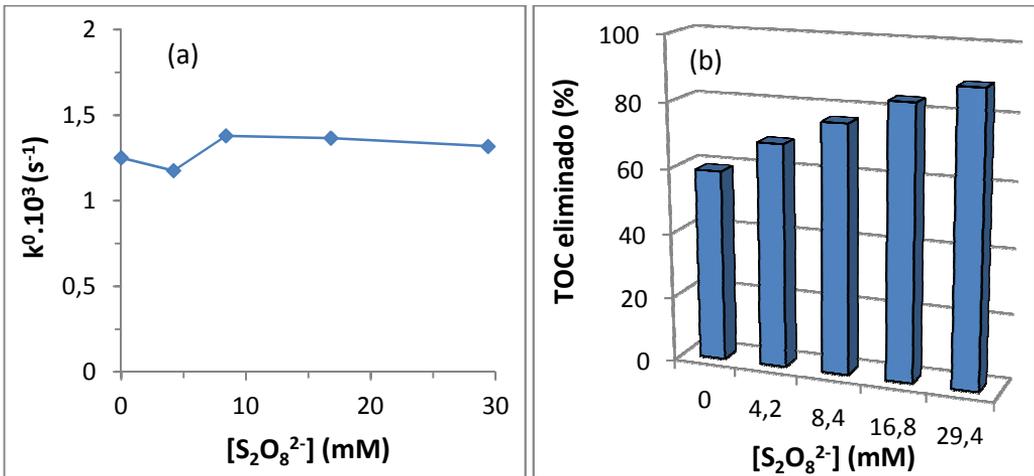
En definitiva, tampoco el peróxido mejora la eliminación de los intermedios. El efecto inhibitor del  $H_2O_2$  se puede explicar por su adsorción en la superficie del fotocatalizador atrapando los huecos fotogenerados o reaccionando con los radicales hidroxilos (30). Este impedimento de la mineralización de los intermedios, pero no de la fotodegradación inicial del parental, podría probar, si cabe indirectamente, que la fotodegradación del parental se realiza por la vía de los radicales hidroxilos, mientras que los intermedios necesitan huecos disponibles para continuar con el proceso de eliminación del carbono orgánico total.

Se han realizados estudios del efecto de peróxido de hidrogeno (10 mM) en ausencia de fotocatalizador, con o sin luz, para descartar la posible oxidación fotoinducida o directa, respectivamente, del peróxido sobre la bentazona. A la vista de los resultados presentados en la Figura 8a, parece que no se produce ninguna oxidación directa de la bentazona en presencia del peróxido de hidrogeno. No obstante, se aprecia una ligera foto-oxidación de la bentazona por el peróxido (aproximadamente hay un 8% de degradación al cabo de unos 30 minutos de reacción). En cuanto al efecto del peróxido sobre la mineralización a las 2 h (Figura 8b), parece no producirse ningún efecto, tanto por la acción fotoinducida como por la acción directa del peróxido sobre la bentazona (el contenido de carbono orgánico permanece casi invariable durante los 120 minutos de experiencia).



**Figura 8.** Comparación de los sistemas bentazona/P25/UV (◆), bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/P25/UV (■), bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲), bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (●), ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM)

### 5.2.4.2 Peroxodisulfato sódico



**Figura 9.** Efecto de la adición de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (0-29,4mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) de la bentazona ( $C_0 = 0.1325 \text{ mM}$ ,  $P25 \text{ } 1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 7$ )

En algunas ocasiones, se suele emplear la adición del oxidante inorgánico peroxodisulfato de sodio,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , con objeto de compensar el déficit de oxígeno causado por su consumo o por su lenta transferencia de masa hacia la superficie o la interfase del fotocatalizador. En estos casos, la adición de un coadyuvante tal que el peróxido de hidrógeno o bien el peroxodisulfato de sodio, constituyen una excelente alternativa (31,32). En general, los ensayos de laboratorio realizados en este trabajo de Tesis Doctoral, se han efectuado en condiciones de saturación de aire, proporcionado mediante un pequeño compresor de acuario, con lo que este déficit se supone que está compensado. No obstante, en para determinados reactores o fotorreactores industriales o semi-industriales, se dan situaciones donde es posible que se produzcan importantes carencias de este aceptor de fotoelectrones (oxígeno), por lo que siempre es bueno evaluar el comportamiento de la fotodegradación y mineralización bajo estas adiciones de co-oxidantes.

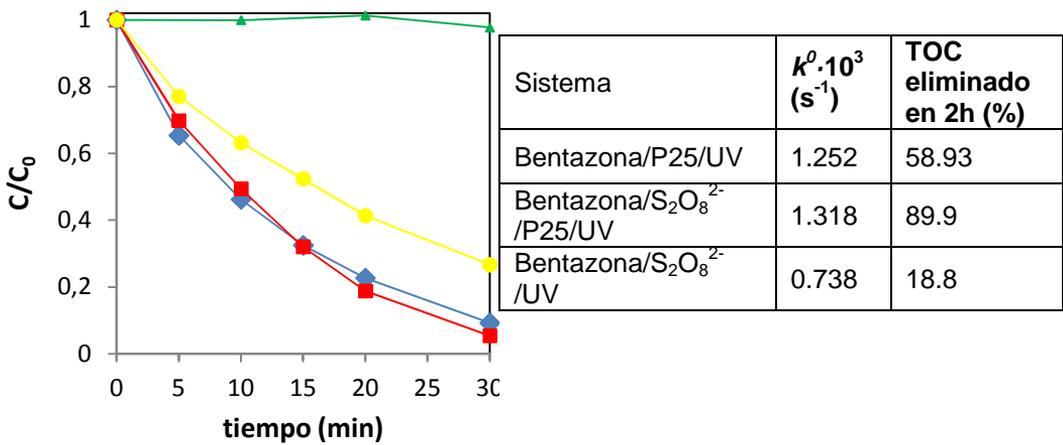
El  $S_2O_8^{2-}$  no produce ningún efecto en la degradación fotocatalítica de la bentazona. Como se ve en la Figura 9a, el valor de la constante aparente de velocidad de primer orden permanece prácticamente constante en ausencia o presencia del coadyuvante peroxodisulfato. En cuanto a la mineralización (Figura 9b), se observa un aumento del porcentaje de TOC eliminado a las 2 h con el aumento de la concentración de peroxodisulfato pasando del 60 al 90% cuando se pasa de 0 a 29.4 mM de  $S_2O_8^{2-}$ , respectivamente. Este aumento es prácticamente lineal, con el incremento de la concentración del coadyuvante. Dicho de otra forma, el efecto del oxidante se pone de manifiesto en la mineralización de los intermedios. El efecto benéfico de este co-oxidante sobre los fotoproductos puede explicarse por la formación del radical sulfato fuertemente oxidante (33,34).

La Figura 10, muestra los ensayos previos que se han realizado para comprobar tanto la oxidación directa como la oxidación fotoinducida en ausencia del fotocatalizador P25 por parte del peroxodisulfato. Se ha usado en estos ensayos una disolución de 29.4 mM de  $S_2O_8^{2-}$  en ausencia y en presencia de luz.

En el ensayo con ausencia de luz, el peroxodisulfato no produce fotodegradación alguna sobre la bentazona. En presencia de luz, el oxidante induce una fotólisis con una constante aparente de  $0.73 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , es decir, un 50% del valor de la constante aparente en presencia del P25. Esta fotólisis inducida, en presencia de peroxodisulfato, es capaz de producir la fotodegradación de la bentazona con una conversión del 73%. Y provoca la aparición de una coloración amarillenta en la disolución de trabajo, al tiempo que se produce casi un 20% de mineralización en 2h de irradiación. El efecto del peroxodisulfato en la fotólisis de la bentazona puede tener una explicación en un lado vía la formación del radiacal anion sulfato por fotólisis (49,50), a través de la reacción siguiente:



Y por otro lado la formación de radical hidroxilo a través de la reacción entre el ion persulfato y el agua (51):

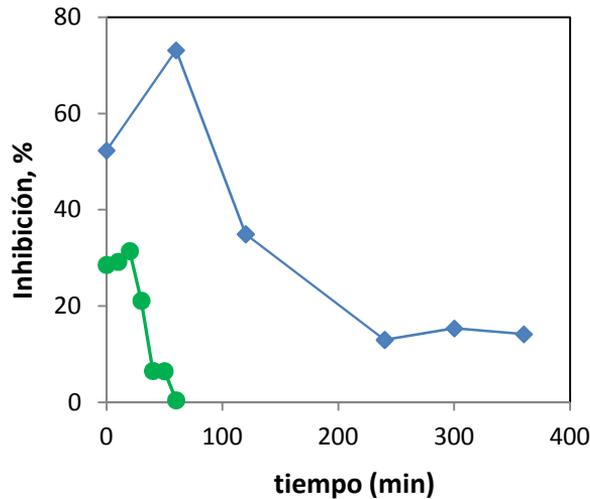


**Figura 10.** Comparación de los sistemas Bentazona/P25/UV (◆), Bentazona/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/P25/UV (■), Bentazona/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>(▲), bentazona/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV (●) y valores de constantes aparentes y % de TOC eliminado ([S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]=29.4 mM)

### 5.2.5 Ensayos de toxicidad aguda

Los análisis de toxicidad que se han realizado en este capítulo de la Tesis se han llevado a cabo mediante el empleo de dos especies como en el caso del 2,4-D: la bacteria marina *Vibrio fischeri* (organismo unicelular) y la lenteja de agua *Lemna minor* (macrófito).

### 5.2.5.1 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)

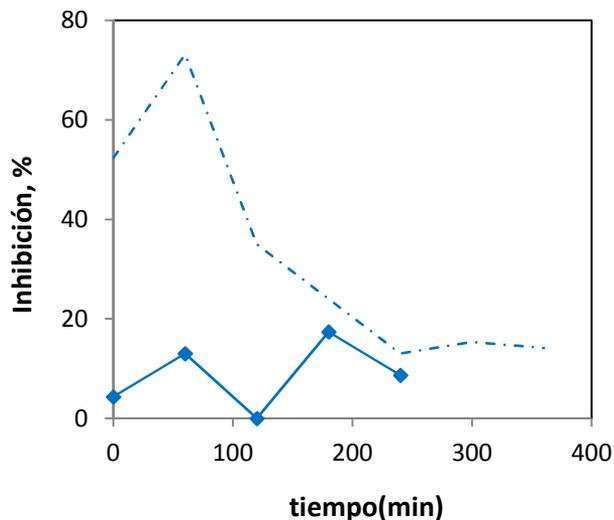


**Figura 11.** Evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* para diferentes tiempos durante la fotodegradación de la bentazona ((●)  $C_0=0.1325$  mM, (◆)  $C_0=0.265$  mM,  $P25$   $1g \cdot L^{-1}$ )

En la Figura 11 podemos ver la evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* durante la degradación fotocatalítica de disoluciones de bentazona de concentraciones iniciales 0.1325 y 0.265 mM respectivamente, sometidas a una irradiación en presencia de P25 como fotocatalizador, a pH 7 y con carga de  $1 g \cdot L^{-1}$ . A la vista de los resultados obtenidos con este ensayo, se nota con las dos concentraciones iniciales de bentazona de 0.1325 y 0.265 mM, un aumento del porcentaje de inhibición con respecto al control y a la disolución inicial en los primeros minutos de tratamiento fotocatalítico: 32% de inhibición a los 10 min frente a un 29% para la disolución de 0.1325 mM de bentazona antes del tratamiento fotocatalítico; y un 73% de inhibición a la hora frente a un 52% para la disolución de 0.265 mM antes del tratamiento. Este aumento se debe seguramente a la aparición de intermedios más tóxicos que la propia bentazona. Con la disolución de 0.1325 mM la

toxicidad empieza a bajar después de los 20 minutos de tratamiento, llegando a eliminarse por completo tras la fotodegradación total de la bentazona a la hora de tratamiento. En cuanto a la disolución de 0.265 mM la toxicidad empieza a bajar a la hora de tratamiento y mantiene una inhibición entre un 13 y un 15 % al cabo de 4 h de fotodegradación, el porcentaje de inhibición de bioluminiscencia de las bacterias pasa de un 73 a un 13% con una disminución del porcentaje de inhibición de 52% entre 1 y 2 h de tratamiento. Después de las 4 h de tratamiento fotocatalítica, el porcentaje de inhibición de luminiscencia se mantiene constante, debido seguramente a los intermedios muy resistentes al final del proceso como se nota en la evolución de la mineralización en la Figura 8a.

### 5.2.5.2 Ensayo basado en la inhibición del crecimiento de la lenteja de agua *Lemna minor* (EN ISO20079:2006)



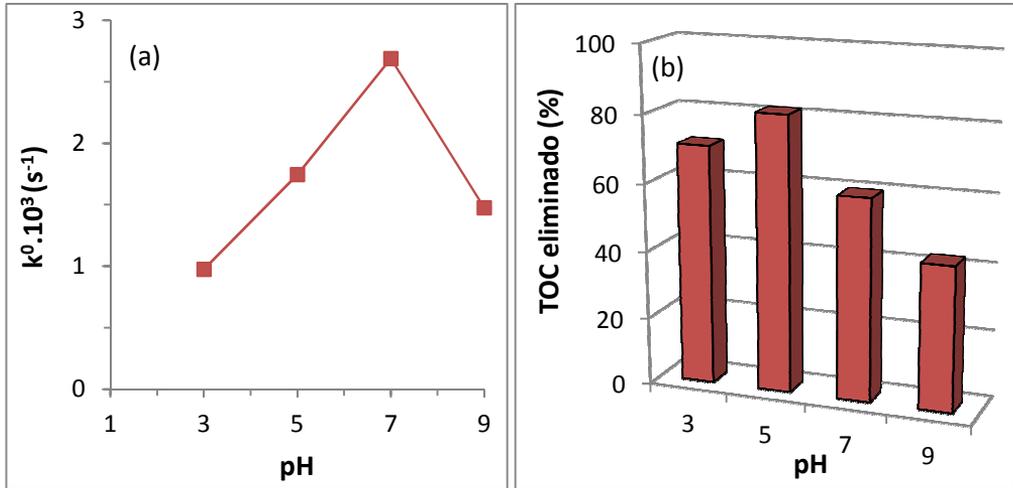
**Figura 12.** Evolución de la toxicidad sobre las lentejas de agua *Lemna minor* para diferentes tiempos durante la fotodegradación de la bentazona ( $C_0=0.265$  mM, pH=7,  $P25$   $1g \cdot L^{-1}$ ). Se incluye la línea punteada, que corresponde al ensayo de toxicidad sobre las bacterias marinas *vibrio fischeri* en las mismas condiciones, con fines comparativos.

La toxicidad de una muestra depende del tipo de organismo, por tanto puede ser mayor o menor según el organismo que se usa para los estudios (35). Por esta razón, es preferible usar al menos 2 tipos de organismo para evaluar la eficiencia de un tratamiento. Los estudios de toxicidad sobre las lentejas de agua *Lemna minor* se realizaron aplicando las mismas condiciones que con el ensayo con las bacterias, pero únicamente se utilizó una disolución inicial de bentazona, eligiéndose la de concentración 0.265 mM.

Los estudios se realizaron con una población inicial de 12 frondes y se calculó el porcentaje de inhibición del crecimiento después de 4 días de exposición con respecto al control. Al contrario de lo que se observa con las bacterias marinas, el herbicida bentazona a esta concentración inicial, casi no muestra ningún efecto tóxico sobre las lentejas de agua (Figura 12). Además, los fotoproductos de degradación fotocatalítica de la bentazona usando P25 como fotocatalizador tampoco resultaron ser excesivamente tóxicos para las lentejas. A partir de estas observaciones se puede confirmar que la toxicidad depende del tipo de organismo, en nuestro caso las bacterias marinas *Vibrio fischeri* son mucho más sensibles a la bentazona y a sus fotoproductos que las lentejas de aguas *Lemna minor*. Es probable que los organismos más complejos, como la *Lemna minor*, necesiten una mayor concentración de contaminante para observar los posibles efectos tóxicos. Se debe recordar que el 2,4-D y los productos de su fotodegradación, con P25 y ECT-1023t, eran muy tóxicos sobre estos dos organismos usados en los ensayos de toxicidad.

### 5.3 Fotocatalizador ECT-1023t

#### 5.3.1 Efecto del pH del medio



**Figura 13:** (a) Velocidad inicial aparente de degradación de la Bentazona y (b) %TOC eliminado en 120 min en función del pH de la reacción ( $C_0=0.1325\text{mM}$ ,  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t).

De acuerdo con la Figura 13a se observa que la secuencia de pH para los valores de la constante cinética aparente de fotodegradación de la bentazona con ECT-1023t es la siguiente:

$$\text{pH } 7 > \text{pH } 5 \approx \text{pH } 9 > \text{pH } 3$$

Además, se observa un comportamiento un poco diferente al caso del P25, aunque el óptimo de pH en los dos casos es el valor de 7, hay un importante aumento en los valores de la constante aparente entre los valores de pH de 3 y 7. Posteriormente, se produce una disminución severa en el valor de la constante aparente, para el caso realizado a pH 9.

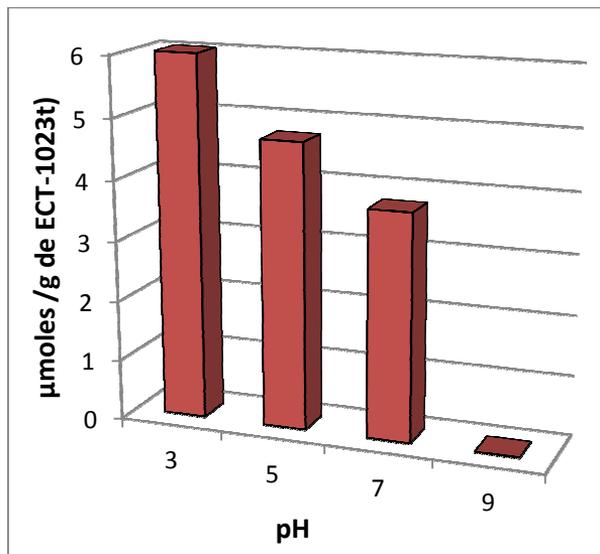
En cuanto, a la mineralización (Figura 13b) se ha observado la tendencia  $\text{pH}5 > \text{pH} 3 > \text{pH} 7 > \text{pH} 9$ . Se ve claramente que el porcentaje de TOC eliminado a los 120 min es mucho mayor a pH 5 con un 80% frente a un 70% a pH 3. Es decir, los intermedios de la fotodegradación de la bentazona con ECT-1023t, se eliminan mejor a pH 5.

Se ha estudiado también el efecto del pH sobre la adsorción de la bentazona sobre la superficie del ECT-1023t (Figura 14).

El numero de moles de bentazona adsorbidos sobre el fotocatalizador ECT-1023t (Figura 14) es mayor que en el caso de P25 aunque sigue siendo pequeño. A la vista de dicha Figura, y de acuerdo con el valor del pH para el potencial de carga cero del fotocatalizador ECT-1023t (5.0 - 5.2), se deduce que la adsorción está controlada por factores electrostáticos entre las partículas de bentazona y la densidad de carga superficial prevalente sobre la superficie del fotocatalizador. En efecto, a valores de pH por encima del  $\text{pK}_a$  ( $5 \cdot 10^{-4}$ ), a pH 5, la forma predominante para la bentazona es la aniónica. A dicho pH el fotocatalizador no se encuentra con un exceso de carga superficial (dada la cercanía del punto cero de carga), por lo que la adsorción empieza a disminuir. A valores de pH por encima de 5, estudios a pH 7 y 9, tanto la forma de la bentazona como las partículas de fotocatalizador se encuentran cargadas negativamente, por lo que el predominio de las repulsiones impide la existencia de una adsorción relevante, Figura 14.

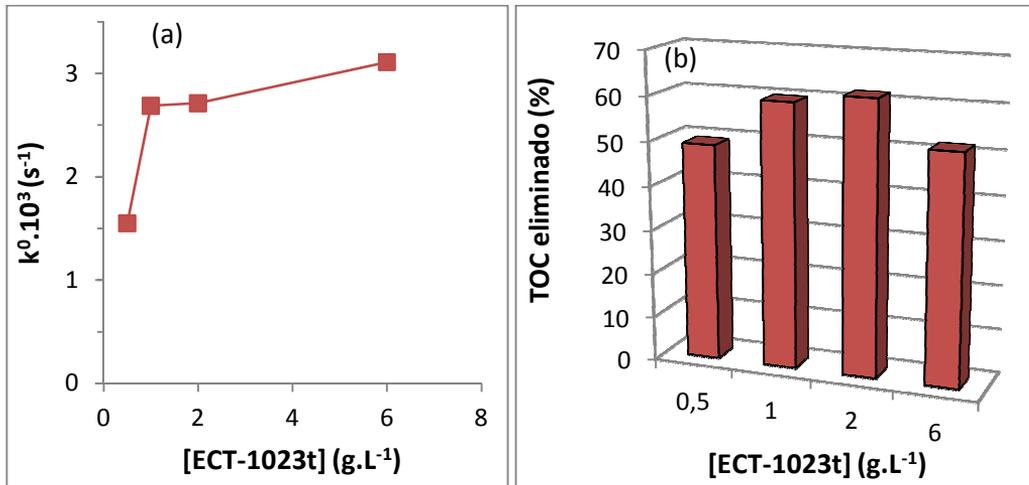
No obstante, la fotodegradación no disminuye con la aparente disminución de la adsorción, sino que aumenta llegando a un máximo en el pH 7, para posteriormente disminuir en el valor de la constante aparente para el estudio realizado a pH 9. Aparentemente, parece que la fotodegradación no está en correlación con la mínima adsorción que experimenta el contaminante con los valores de pH. Es decir, da la impresión de que la adsorción no constituye una etapa importante en la fotodegradación de la bentazona.

Desde el punto de vista de la mineralización, no obstante, se observa que el pH, para el cual se alcanza el óptimo en la mineralización (un 80%) está en 5, es decir, en condiciones cercanas al punto cero de carga para el fotocatalizador. A este valor de pH, aunque la fotodegradación no sea máxima, la mineralización de los intermedios sí que lo es. Este comportamiento es muy similar al observado en el estudio de la fotodegradación y mineralización de la bentazona con P25.



**Figure 14.** Micromoles de bentazona adsorbidos en oscuridad en función del pH ( $C_0=0.1325 \text{ mM}$ ,  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t)

### 5.3.2 Efecto de la concentración de catalizador



**Figure 15:** Efecto de la carga de ECT-1023t sobre la cinética de fotodegradación de la bentazona (a) y el %TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.1325 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=7$ , carga ECT-1023t=0.5-6  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

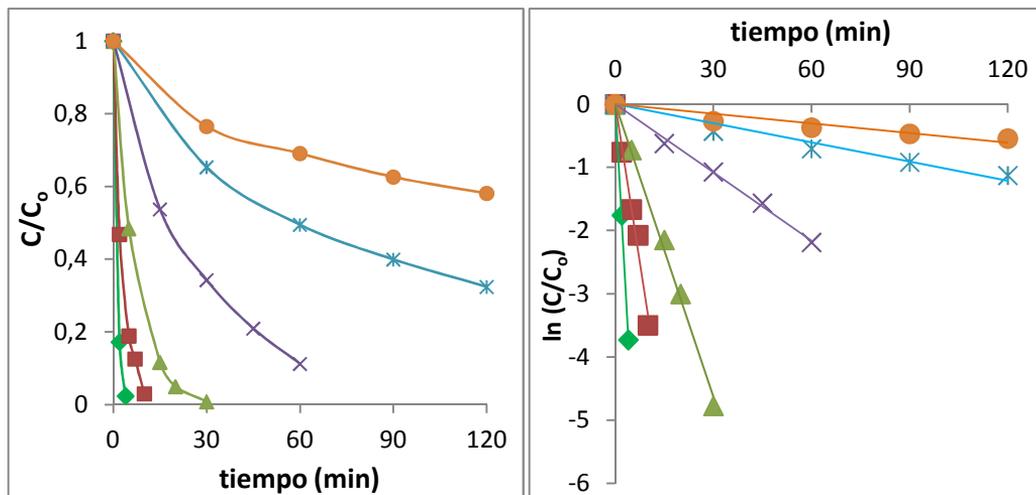
Una vez estudiado el efecto del pH sobre la fotodegradación y la mineralización de la bentazona usando el fotocatalizador ECT-1023t, y elegido el valor de pH 7 como óptimo, se optimiza otro de los parámetros importantes en la Fotocatálisis Heterogénea: La carga de fotocatalizador.

La figura 15a muestra los valores de constantes inicial aparente de la fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona a pH 7 en presencia de diferentes cargas de fotocatalizador. A concentraciones entre 0.5 y 1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  se observa un importante incremento de  $k^0$  que pasa desde  $1.5 \cdot 10^{-3}$  a  $2.69 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A mayores cargas de ECT-1023t (después de 1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $k^0$  permanece constante aunque se observa un pequeño aumento del 14% de la  $k^0$  entre 2 y 6  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Obviamente, no se justifica usar esta carga desde un punto de visto económico, y se observa también un fenómeno de saturación de los centros activos de adsorción (por agregación de las partículas de ECT-1023t) y de la dispersión de luz

(*Rayleigh's scattering*) reduciendo la cantidad de fotones efectivos como en el caso de P25 (23,24).

En cuanto a la mineralización (Figura 15b), cuando se pasa de una carga de  $0.5$  a  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  se produce un aumento de un 20% en el porcentaje de TOC eliminado a las 2 h. No obstante, entre  $1$  y  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t la mineralización se mantiene constante en torno a un 60%. Para mayores cargas de fotocatalizador hasta  $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , no se produce ninguna mejora en la mineralización debido a los efectos adversos ya mencionados que se producen a altas concentraciones de fotocatalizador. En definitiva,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t parece ser la carga óptima tanto en fotodegradación como en mineralización para una concentración inicial de  $0.1325 \text{ mM}$  de bentazona y a un pH de 7.

### 5.3.3 Efecto de la concentración inicial de Bentazona: Aplicación del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood



**Figura 16:** Perfiles de concentración relativos en la cinética de fotodegradación de la bentazona para diferentes concentraciones iniciales (ECT-1023t  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=7): (◆)  $0.01 \text{ mM}$ , (■)  $0.05 \text{ mM}$ , (▲)  $0.1 \text{ mM}$ , (×)  $0.25 \text{ mM}$ , (✱)  $0.53 \text{ mM}$ , (●)  $0.75 \text{ mM}$ .

En la Figura 16, se muestran las cinéticas de fotodegradación de la bentazona a pH 7 en un rango de concentraciones iniciales que van desde 0.01 a 0.75 mM. Se han obtenido las constantes de aparentes de primer orden de la pendiente de la linealización  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$ .

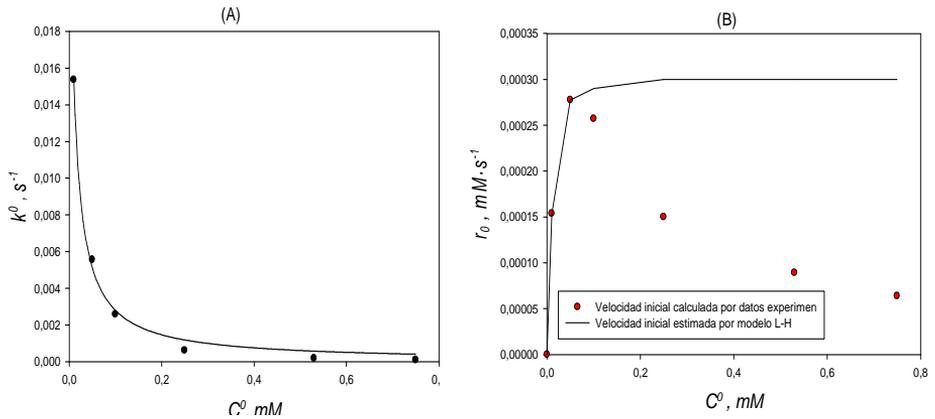
Los valores de constante inicial aparente obtenidos y mostrados en la Tabla 2, presentan valores de los coeficientes de correlación muy cercanos a la unidad, exceptuando la estimación de la constante inicial aparente correspondiente a la concentración de 0.75 mM. Esta pérdida de linealidad en el tratamiento cinético integral de primer orden aplicado a esta concentración inicial, podría estar asociada a las interferencias generadas por los intermedios de la bentazona.

En otras palabras, se puede decir que de una manera regular se ha mantenido la linealidad en los perfiles de concentración de la bentazona remanente, transformados al modelo cinético integral de primer orden aparente,  $\ln(C/C_0)$  vs  $t$ . La eliminación completa del sustrato, como en el caso del 2,4-D con este fotocatalizador, se alcanza en tiempos relativamente cortos para los valores más bajos de concentración inicial de bentazona ensayados. A su vez, también se observa una disminución en el valor de la constante aparente con el aumento en el valor de la concentración inicial de bentazona, tal y como sucedía, en el caso del fotocatalizador P25, siendo dicha disminución más importante para los valores más bajos de concentración inicial de bentazona. Esta disminución se debe principalmente a la saturación de los centros activos del fotocatalizador ECT-1023t a altas concentraciones de sustrato (27).

**Tabla 2.** Valores de constantes aparentes de primer orden ( $k^0$ ) y de la correspondiente velocidad de fotodegradación de la bentazona ( $r_0$ ) a diferentes concentraciones iniciales

$C_0$ (mM)	$k^0 \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )	$r^2$	$r_0$ (mM·s <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup> )
0.01	15.36	0.9987	1.536
0,05	5.55	0.9854	2.775
0,1	2.57	0.9960	2.57
0,25	0.6	0.9963	1.5
0,53	0.168	0.9585	0.8904
0,75	0.085	0.876	0.6375

En la Figura 17A, se ha graficado el ajuste  $k^0$  vs  $C^0$  a la ecuación de Langmuir-Hinselwood mediante el programa SigmaPlot 11.0. Se observa que los datos con el fotocatalizador ECT-1023t se ajustan perfectamente a este modelo con un alto coeficiente de correlación no lineal (0.9953). Se han obtenido los valores de las constantes de adsorción en oscuridad y cinética de la bentazona siguientes:  $K=101.01 \pm 23$  mM<sup>-1</sup>,  $k= 3.06 \cdot 10^{-4} \pm 1.1 \cdot 10^{-4}$ ·mM·s<sup>-1</sup>. Como en el caso del fotocatalizador P25, el valor de la constante de adsorción es claramente superior al que se obtiene por aplicación de los modelos de Langmuir sobre los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción. En estos experimentos se encontró que la  $r_0$  era inapreciable. Aquí se pueden argumentar las mismas interpretaciones dadas en el caso de los estudios con el fotocatalizador P25, es decir, el modelo cinético, que no el de isothermas de adsorción, no tiene en cuenta la posible incorporación de los intermedios fotogenerados sobre los centros activos en la superficie del fotocatalizador.

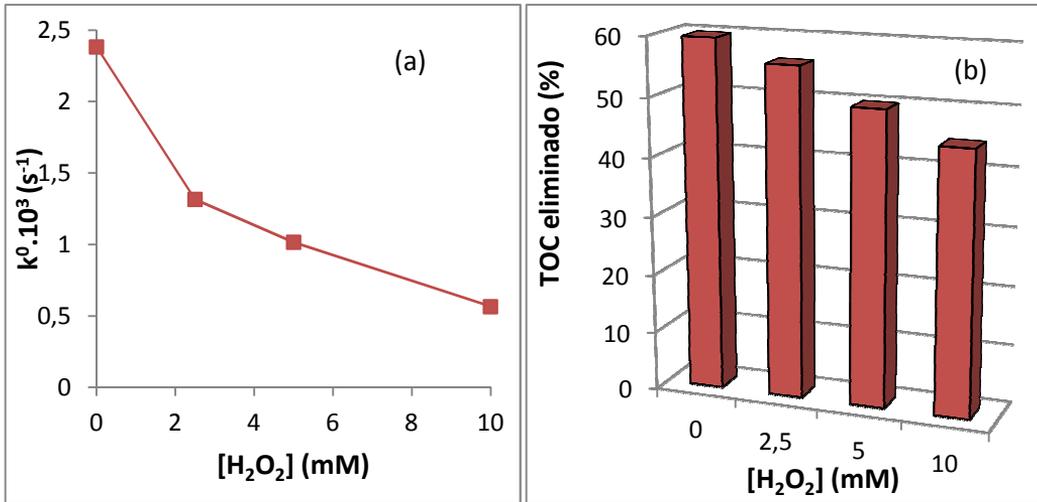


**Figure 17:** (A) Ajuste directo de  $k^0$  vs.  $C_0$  de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y (B) Ajuste a partir de los datos de la velocidad inicial.

La grafica de los valores de las velocidades iniciales frente a la concentración inicial (Figura 17B) muestra también que el modelo L-H únicamente explica el comportamiento en la zona de valores de concentración inicial muy bajos (0.05 mM). Posteriormente, se observa una importante desviación del modelo con respecto a los resultados experimentales debido, muy probablemente, a la aparición rápida de los intermedios fotogenerados que interactúan sobre los centros de adsorción, y que no se están teniendo en cuenta en el modelo.

### 5.3.4 Efecto de la adición de coadyuvantes: peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato sódico

#### 5.3.4.1 Peróxido de hidrógeno



**Figura 18.** Efecto de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0-10mM) en la cinética de degradación y el %TOC eliminado en 120 min de la bentazona ( $C_0 = 0.1325 \text{ mM}$ , ECT-1023t  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH= 7), (a) y (b), respectivamente.

En la Figura 18a, se observa la evolución de la constante aparente de fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona con fotocatalizador ECT-1023t a pH 7, en presencia de diferentes cantidades de peróxido de hidrogeno (0-10 mM). Se observa una reducción drástica de los valores de la constante aparente con el incremento de la concentración de peróxido en el medio. Por ejemplo, la constante aparente se reduce 4 veces cuando la concentración del co-oxidante pasa de 0 a 10 mM.

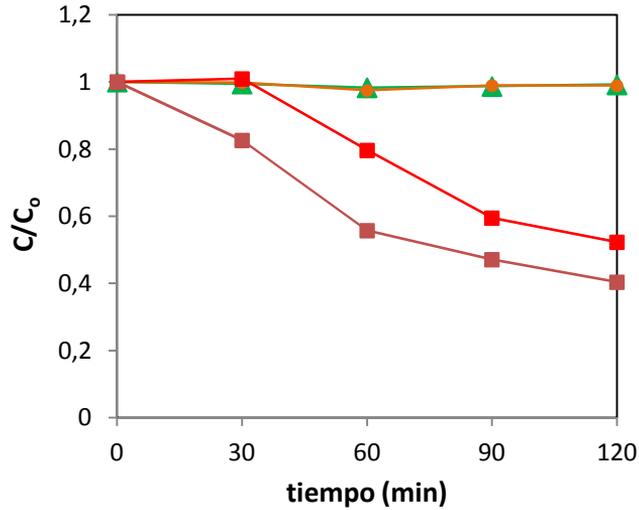
La misma tendencia de inhibición se ha notado en la mineralización, el porcentaje de TOC eliminado a las 2 h pasa de casi un 60% a un 45%, al variar la concentración del co-oxidante desde 0 a 10 mM (Figura 18b). Es decir, como en el caso del fotocatalizador P25, el peróxido de hidrogeno no produce un efecto beneficioso ni en la fotodegradación, ni en la mineralización de dicha

cantidad inicial de bentazona con el fotocatalizador sintetizado por nosotros: ECT-1023t.

Se observa, además, un comportamiento similar, durante los primeros 30 minutos que lo que sucedía con P25 en el mismo intervalo temporal. Esto es. la aparición de una inhibición total de la mineralización debido probablemente a una acumulación del contenido de carbono orgánico sobre la superficie del fotocatalizador en forma de intermedios fotogenerados por la fotodegradación del contaminante parental (Figura 19). De forma similar a lo que pasaba con la mineralización de bentazona con el fotocatalizador P25, la mineralización empieza cuando desaparece el compuesto parental.

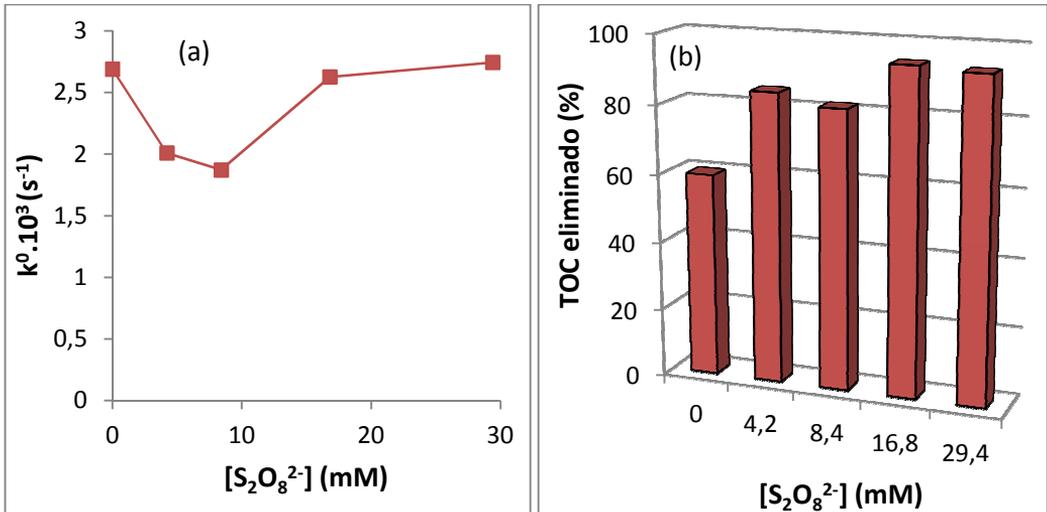
Junto con el posible efecto de acumulación de intermedios orgánicos sobre la superficie del fotocatalizador, que empiezan a fotodegradarse (mineralizarse) cuando la cantidad de bentazona en disolución es inapreciable, se debe destacar la posibilidad de otro efecto de inhibición relacionado con la saturación de los centros activos debido a la adsorción del co-oxidante en su superficie. Lo que provocaría una competencia por los centros activos, que se traduce por una interacción con los huecos o bien por una captura química de los radicales hidroxilos producidos.

Al igual que en el caso descrito para el fotocatalizador P25, se han efectuado una serie de ensayos de control para descartar o no, la posible fotólisis directa o inducida por peróxido de la bentazona. En dichos ensayos se ha elegido como disolución de trabajo para el peróxido de hidrógeno, una con un valor de concentración de 10 mM. Tal y como ya se ha visto anteriormente, no se produce ninguna fotodegradación de la bentazona en presencia del peróxido de hidrogeno en ausencia de luz, mientras que se nota una ligera fotólisis inducida por el peróxido. También, se ha visto que la influencia del peróxido de hidrogeno en ausencia de fotocatalizador es casi nula en ausencia y en presencia de luz, el porcentaje de TOC eliminado permaneciendo constante en 2h.



**Figura 19.** Comparación en el TOC relativo de los sistemas Bentazona/ECT-1023t/UV (■), Bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ECT-1023t/UV (■), Bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲), Bentazona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (●), ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM)

### 5.3.4.2 Peroxodisulfato sódico



**Figura 20.** Efecto de la adición de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0-29,4 mM) en la cinética de degradación (a) y el %TOC eliminado en 120 min (b) de la bentazona (C<sub>0</sub>= 0,1325 mM, ECT-1023t 1g·L<sup>-1</sup>; pH= 7)

El efecto de añadir el co-oxidante inorgánico, el peroxodisulfato, sobre la cinética de fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona en presencia del fotocatalizador ECT-1023t (Figura 20a), es prácticamente nulo, en todo caso se aprecia una ligerísima disminución en el valor de la constante aparente en el intervalo de concentraciones menores de peroxodisulfato, que desaparece al incrementar dicha concentración.

En cuanto a la mineralización (Figura 20b), se aprecia un incremento del porcentaje de TOC eliminado a las 2 h con el aumento del peroxodisulfato en el medio. El óptimo de mineralización se obtiene a una concentración de 16.8 mM del co-oxidante con un porcentaje de TOC eliminado de casi un 94%.

Tal y como se describió anteriormente para el caso del fotocatalizador P25, el efecto positivo del peroxodisulfato se incrementa por su actuación sobre los intermedios de la fotodegradación más que sobre la bentazona.

Además, de forma similar a lo que se hizo con el peróxido de hidrógeno, se han realizado ensayos para ver la posible aportación de la reacción directa de la bentazona con el peroxodisulfato y la correspondiente fotólisis inducida por el co-oxidante. En este caso, no se aprecia reacción directa de la bentazona con el peroxodisulfato en ausencia de luz. No obstante, se observa la existencia de una fotólisis nada despreciable, dado que alcanza un valor de la constante aparente de  $0.73 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , es decir, un 25% del valor de la constante aparente en presencia del ECT-1023t. Al mismo tiempo, y tal como se había visto anteriormente (Figura 10), la fotólisis inducida es capaz de producir una conversión de 73% de la concentración inicial de bentazona en 30min y casi un 20% de mineralización. El efecto del peroxodisulfato en la fotólisis se debe seguramente a la formación del radical anión sulfato por fotólisis como dicho anteriormente (ecuaciones 5 y 6).

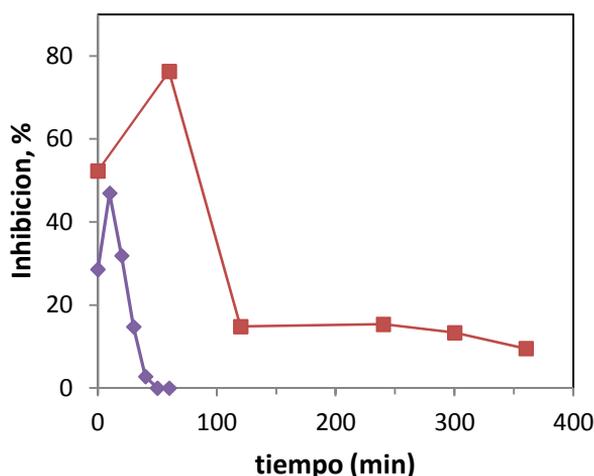
**Tabla 3.** Valores de constantes aparentes y % de TOC eliminado ( $[S_2O_8^{2-}] = 29.4 \text{ mM}$ )

Sistema	$k^0 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	TOC eliminado en 2h (%)
Bentazona/ECT-1023t/UV	2.689	59.60
Bentazona/ $S_2O_8^{2-}$ /ECT-1023t/UV	2.743	93.2
Bentazona/ $S_2O_8^{2-}$ /UV	0.738	18.8

### 5.3.5 Ensayos de toxicidad aguda

Los estudios de toxicidad se hicieron también con la bacteria marina *Vibrio fischeri* y la lenteja de agua *Lemna minor* como en el caso del fotocatalizador P25.

#### 5.3.5.1 Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi) (UNE\_EN\_ISO-11348\_1998)



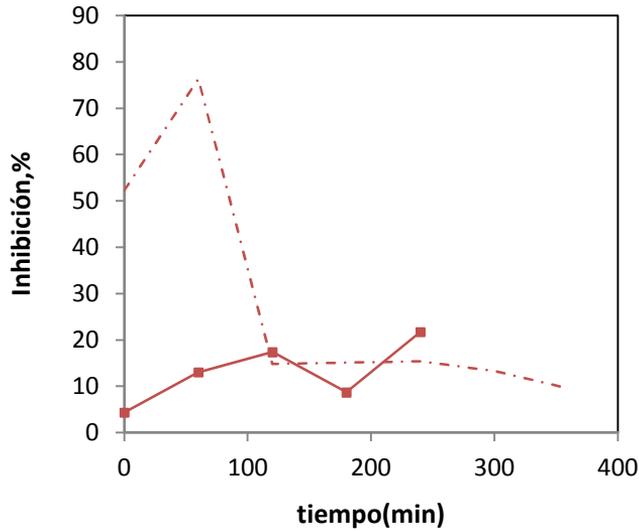
**Figura 21.** Evolución del efecto de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* a diferentes tiempos de fotodegradación de la bentazona ( $C_0 = 0.1325 \text{ mM}$ , y  $C_0 = 0.265 \text{ mM}$ , ECT-1023t  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Tal y como se describió anteriormente para el caso del fotocatalizador P25, se observa la misma tendencia con el fotocatalizador ECT-1023t, tanto en cuanto a la evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* como a la degradación fotocatalítica de las disoluciones de bentazona de concentraciones iniciales ensayadas (0.1325 y 0.265 mM).

En efecto, se puede apreciar en la Figura 21, como se produce un aumento del porcentaje de inhibición con respecto al control y a la disolución inicial en los primeros minutos de tratamiento fotocatalítico. Concretamente, un 47% de inhibición de la bioluminiscencia a los 10 min frente a un 29% para la disolución de 0.1325 mM de bentazona antes del tratamiento fotocatalítico y 76% de inhibición a la hora frente al 52.33% para la disolución de 0.265 mM antes del tratamiento. Es decir, en este caso también, se producen intermedios tóxicos durante la fotodegradación del bentazona con el fotocatalizador ECT-1023t.

Posteriormente, para la disolución de bentazona de 0.1325 mM, el porcentaje de inhibición de bioluminiscencia empieza a disminuir transcurridos unos 10 minutos de tratamiento, llegando a eliminarse por completo la inhibición al cabo de unos 40 minutos aproximadamente de fotodegradación. En el caso de la disolución de bentazona con concentración inicial de 0.265 mM, la toxicidad empieza a bajar al cabo de una hora de irradiación aproximadamente, tal y como sucedía en el caso del P25, pasando de un 76% a un 15% entre 1 y 2 horas, o lo que es lo mismo, una disminución de un 82% en el porcentaje de inhibición. Transcurridas 2 h de tratamiento, el porcentaje de inhibición prácticamente permanece constante, debido seguramente a los fotointermedios más resistentes como se puede notar en la evolución del TOC relativo en Figura 19.

### 5.3.5.2 Ensayo basado en la inhibición del crecimiento de la lenteja de agua *Lemna minor* (EN ISO20079:2006)



**Figura 22.** Evolución del efecto de la toxicidad sobre las lentejas de agua *Lemna minor* a diferentes tiempos de fotodegradación de la Bentazona ( $C_0=0.265$  mM,  $pH=7$ , ECT-1023t  $1g \cdot L^{-1}$ ). Se incluye la línea punteada, que corresponde al ensayo de toxicidad sobre las bacterias marinas *vibrio fischeri* en las mismas condiciones, con fines comparativos.

Tal y como se describió en el caso del fotocatalizador comercial P25, los estudios se llevaron a cabo con una población inicial de 12 frondes y 4 días de exposición con respecto al control. De acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 22, no se observa ningún efecto tóxico de la bentazona ni de sus intermedios sobre la lenteja de agua con una concentración inicial de 0.265 mM y para todos los tiempos de irradiación ensayados. Por tanto se puede concluir, de la misma manera que en el caso del P25, que probablemente el efecto tóxico se pondría de manifiesto al ensayar disoluciones de bentazona con valores más altos de concentración y que, obviamente, las

lentejas de agua son menos sensibles a los efectos tóxicos de la bentazona y de sus fotointermedios que las bacterias marinas *Vibrio fischeri*.

## 5.4 Resumen comparativo de la fotodegradación de la bentazona con ambos fotocatalizadores: P25 y ECT-1023t.

### 5.4.1 Efecto del pH

**Tabla 4.** Comparación entre P25 y ECT-1023t en la fotodegradación de la bentazona, en el %TOC eliminado en 120 min y en los micromoles adsorbidos por gramos de fotocatalizador en función del pH de la reacción ( $C_0=0.1325$  mM, carga  $1g \cdot L^{-1}$ ).

pH	Degradación		Mineralización		Adsorción	
	$k \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )		%TOC eliminado		μmoles/g	
	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t
3	0.68	0.97	43.57	70.75	1.26	6.06
5	1.13	1.74	87.58	81.25	1.78	4.73
7	1.25	2.69	63.32	59.60	0.058	3.75
9	1.21	1.47	43.59	42.60	0.78	0

Los resultados de la Tabla 4 muestran que el fotocatalizador sintetizado en laboratorio, el ECT-1023t, degrada mucho mejor al herbicida bentazona que el comercial P25 en todo el rango de valores de pH ensayado. El valor óptimo de pH para la fotodegradación y para ambos fotocatalizadores es 7.

En cuanto a la adsorción en función del pH, se aprecia de forma general que la bentazona se adsorbe débilmente sobre ambos fotocatalizadores. Por otro lado, se observa que la adsorción es mucho mayor sobre el ECT-1023t que sobre el P25. Y que sobre el ECT-1023t la adsorción disminuye claramente con el aumento en el valor del pH. La adsorción sobre este fotocatalizador es máxima a pH 3, alcanzando la fotodegradación, a este valor de pH, el mínimo

valor de la constante aparente. De acuerdo con esta observación parece que una mayor adsorción sobre el fotocatalizador ECT-1023t por parte de la bentazona no es imprescindible para una mayor fotodegradación. La adsorción sobre el P25 es significativamente menor que para el ECT-1023t, y presenta un comportamiento similar con relación al aumento del pH, aunque en este caso, el descenso en la adsorción se produce a partir de la disolución de pH 7. Aquí también parece que la adsorción no lleva una correlación directa con la fotodegradación.

De acuerdo con el valor del  $pK_a$  de la bentazona (un valor de 3.3), es claro que únicamente a pH 3, la bentazona se encuentra en la forma molecular (ver Esquema 1), para el resto de las disoluciones, la bentazona se halla en forma aniónica. También parece obvio que los fotocatalizadores se encuentran con predominio de carga positiva superficial en disoluciones con pH por debajo del pH del punto de carga cero, en el entorno de 5 a 6 para ambos fotocatalizadores; en consecuencia, parece que una explicación electrostática entre las partículas del fotocatalizador y las del contaminante podría explicar los resultados encontrados para la adsorción que se muestran en la Tabla 4. O sea, la disminución de la adsorción con el aumento del pH se produce por el aumento de la repulsión entre partículas con predominio de carga negativa..

En el caso de la mineralización, nuestro fotocatalizador es más eficiente a pH 3, sin embargo los dos se comportan casi de manera similar para el resto de pH ensayados, siendo el valor de pH óptimo 5. Esto podría indicar un mecanismo de reacción para la mineralización claramente diferente para ambos fotocatalizadores. Y, obviamente, también parece diferente el mecanismo asociado a la fotodegradación y el de la mineralización, dado que tienen valores óptimos de pH diferentes.

Los resultados aquí mostrados podrían revelar una aplicación interesante a la hora de fotodegradar y mineralizar a la bentazona en efluentes formados por aguas naturales, con bajos costes de operación, ya que dichos

efluentes se podrían tratar directamente sin ningún tipo de aditivo o sin realizar enmienda alguna previa que establezca el pH de trabajo.

Si a lo anterior se añade el hecho de la mayor facilidad de separación del ECT-1023t del efluente tratado con respecto al P25, mediante una sencilla operación de sedimentación, la ventaja de su uso se incrementa. De las dos fases cristalinas, la anatasa se ha confirmado como más eficiente que el rutilo en la fotodegradación de los contaminantes en agua y aire (45,46) y de los compuestos no adsorbidos (36,37). En efecto, Pourata y colaboradores han encontrado que la fase anatasa pura fue más fotoactiva en la fotodegradación de la bentazona a pH natural (11). Nuestros resultados están de acuerdo con estas observaciones cuando se sabe la proporción de fase cristalina de anatasa/rutilo del P25 y del ECT-1023t que son 80%:20% y (89-94)% : (11-6)%. Sin embargo, se suele destacar que la fotorreactividad de un fotocatalizador depende de muchos otros factores tales como la superficie, la porosidad, el tamaño del cristal, etc.

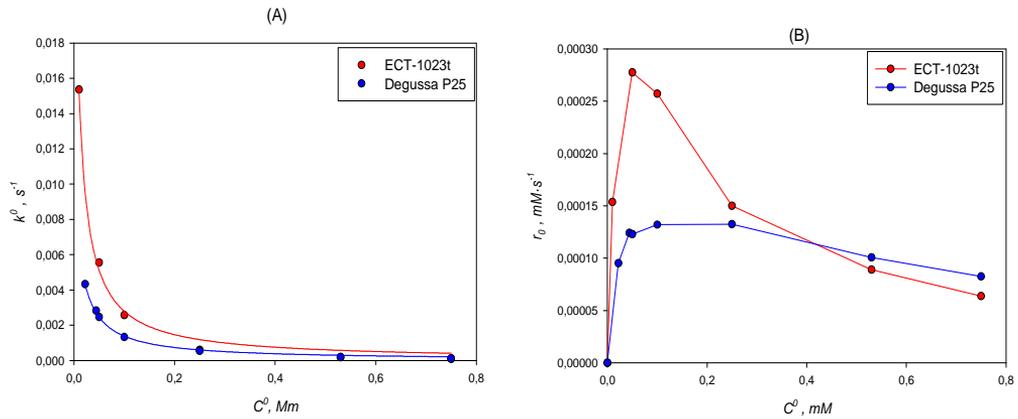
#### 5.4.2 Efecto de la carga de fotocatalizador

**Tabla 5.** Efecto comparativo de la carga de P25 y ECT-1023t sobre la cinética de fotodegradación de la bentazona y % de TOC eliminado en 120 min ( $C_0=0.1325$  mM, pH=7, carga=0.5-6 g.L<sup>-1</sup>).

[TiO <sub>2</sub> ] (g.L <sup>-1</sup> )	Degradación		Mineralización	
	$k \cdot 10^3$ (s <sup>-1</sup> )		%TOC eliminado	
	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t
0,5	1.03	1.55	50.67	49.04
1	1.25	2.69	63.32	59.60
2	1.34	2.71	61.61	61.61
6	1.38	3.11	49.29	51.61

A la vista de los resultados de la Tabla 5, se puede apreciar un incremento muy importante de los valores de la constante inicial aparente, para ambos fotocatalizadores, entre la carga de 0.5 y 1 g·L<sup>-1</sup>. Después de 1 g·L<sup>-1</sup> de fotocatalizador, el incremento no es muy significativo con respecto a la carga de fotocatalizador empleada. De hecho, desde un punto de vista práctico y económico, no se justifica el aumento de la carga en relación al incremento de la velocidad específica obtenida. Por esta razón, la carga óptima que se ha establecido en este trabajo de Tesis Doctoral ha sido de 1 g·L<sup>-1</sup>, tanto para el fotocatalizador P25 como para el ECT-1023t en los estudios de fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona. Se observa, a su vez, que los valores de la constante aparente son mucho mayores para el caso del ECT-1023t a todas las cargas ensayadas. Además, se podría inferir que el efecto de disponibilidad de los centros activos de adsorción y el efecto de dispersión de la luz empiezan a notarse después de la carga de 1 g·L<sup>-1</sup> para el caso de ambos fotocatalizadores. La misma tendencia se ha observado en cuanto a la mineralización, puesto que el porcentaje de TOC eliminado a las 2 h permanece casi constante para valores de carga de fotocatalizador superiores a 1 g·L<sup>-1</sup>.

### 5.4.3 Efecto de la concentración inicial de bentazona



**Figura 23.** Comparación de las cinéticas de fotodegradación de la bentazona entre P25 y ECT-1023t en relación a la concentración inicial del contaminante (carga  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7).

La evolución de las constantes y velocidades iniciales aparentes para diferentes concentraciones iniciales de bentazona con los dos fotocatalizadores P25 y ECT-1023t, se muestra en la Figura 23. En ella se puede apreciar que a bajas concentraciones del contaminante, el fotocatalizador ECT-1023t fotodegrada mucho más rápidamente a la bentazona que el comercial P25.

En la Figura 23 (B), se observa que las curvas de velocidades iniciales se intersecan aproximadamente para un valor de concentración inicial de bentazona en torno a 0.4 mM, por encima de este valor las velocidades iniciales son similares y pequeñas para ambos fotocatalizadores. Tal y como se describió anteriormente, la cinética de fotodegradación se ajusta muy bien al modelo de Lagmuir-Hinshelwood  $k^0$  vs  $C^0$  con buenos coeficientes de correlación. En Tabla 6 se recoge los resultados del ajuste a este modelo. Se observa que la constante cinética obtenida es 2 veces mayor con el fotocatalizador ECT-1023t que en caso del P25. Además la constante de adsorción es casi 1.4 veces más grande para nuestro fotocatalizador. Sin embargo, al representar los valores de de velocidad inicial frente a la concentración inicial, se ve claramente que el modelo de LH se ajusta mejor a

los datos obtenidos de los estudios cinéticos realizados con el fotocatalizador P25 hasta la concentración inicial de 0.25 mM. Sin embargo, en los estudios cinéticos realizados con el ECT-1023t, el modelo fracasa desde las concentraciones iniciales más bajas (0.05 mM). Es decir, la aparición de los fotointermedios que compiten con el sustrato parental por los centros activos del fotocatalizador, está más acentuada sobre el fotocatalizador ECT-1023t que sobre el P25. Lo que se puede correlacionar con el hecho observado de que nuestro fotocatalizador fotodegrada más rápidamente el compuesto parental, por lo que genera una mayor concentración promedio de intermedios fotogenerados que participan de la adsorción sobre dichos centros.

Además, el descenso que se aprecia en la curva de velocidad inicial del fotocatalizador del ECT-1023t es mucho más drástico que el de la curva del P25, probablemente también ocasionado por la diferencia existente entre los valores del área específica superficial para los dos fotocatalizadores (18.3 y 52  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , para el ECT-1023t y P25, respectivamente), por tanto la saturación de los centros activos por los fotointermedios generados se hace más intensa el fotocatalizador sintetizado por nosotros.

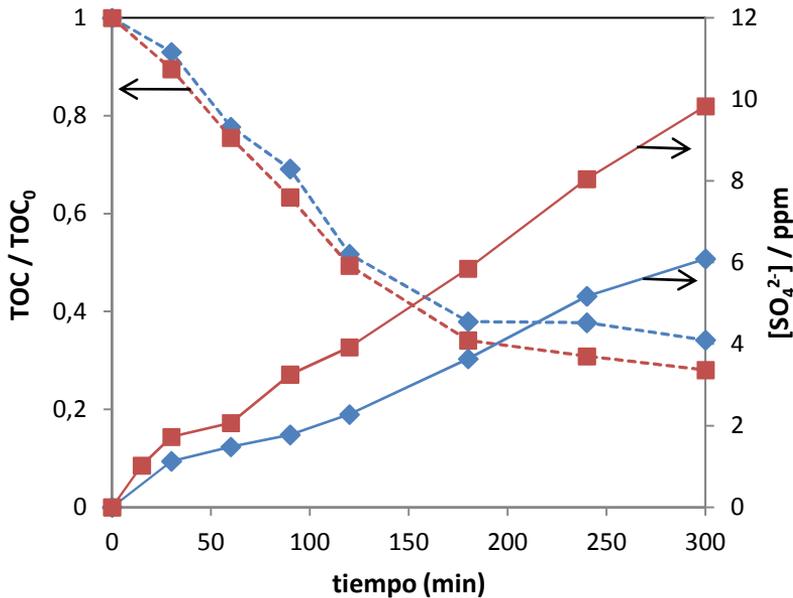
**Tabla 6.** Valores de las constantes cinéticas ( $k$ ) y constantes de adsorción ( $K$ ) obtenidas de la aplicación del modelo de Langmuir-Hinshelwood a la cinética de degradación de la bentazona con Degussa P25 y ECT-1023t (carga  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7).

Parámetros	Degussa P25	ECT-1023t
$k \text{ (mM}\cdot\text{s}^{-1})$	$1.57\cdot 10^{-4}$	$3.06\cdot 10^{-4}$
$K \text{ (mM}^{-1})$	73	101
$r^2$	0.9976	0.9953

#### **5.4.4 Evolución de los iones sulfatos y nitratos formados durante la fotodegradación de la bentazona.**

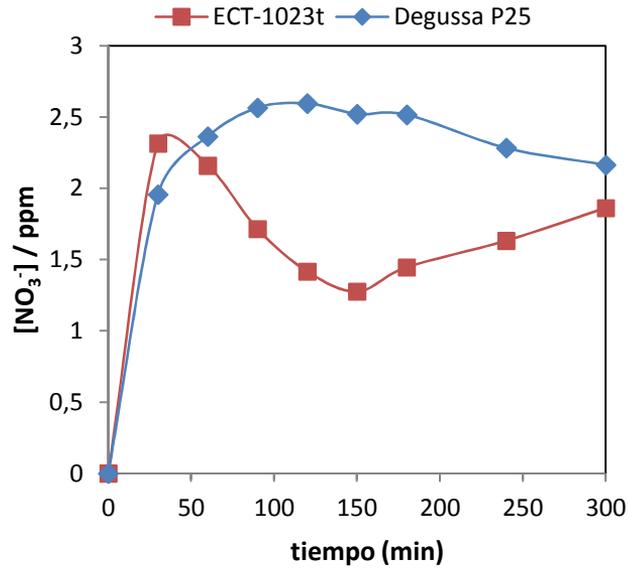
Se han seguido la cinética de evolución de los sulfatos formados durante la fotodegradación de una concentración de 0.1325 mM de bentazona con fotocatalizadores P25 y ECT-1023t (Figura 24), mediante la determinación de los aniones sulfato y nitrato producidos con ayuda de la Cromatografía Iónica. Se puede observar que transcurridas 5 h de irradiación está presente solamente 50% de los sulfatos iniciales con fotocatalizador P25 mientras que con ECT-1023t se ha convertido casi un 82% de los sulfatos totales. En el mismo tiempo, la mineralización de los fotoproductos está a 65% para P25 y 72% para el ECT-1023t. Es decir aunque el compuesto parental se elimina rápidamente, los intermedios tardan mucho más en eliminarse para estas condiciones de operación.

Si se compara la mineralización en términos de oxidación de los heteroátomos de la molécula de bentazona (sulfatos y nitratos) con la mineralización en términos de TOC para este período de irradiación, se puede suponer que la fracción de sulfato que falta con el fotocatalizador comercial P25, con respecto al ECT-1023t se queda adsorbida sobre la superficie del mismo. Este hecho quedo reflejado oportunamente en el capítulo dedicado a la acción de la presencia de los aniones en la fotodegradación del 2,4-D sobre el fotocatalizador P25. En dicha apartado, se mostró la mayor adsorción de los aniones sobre el P25 con respecto al ECT-1023t.



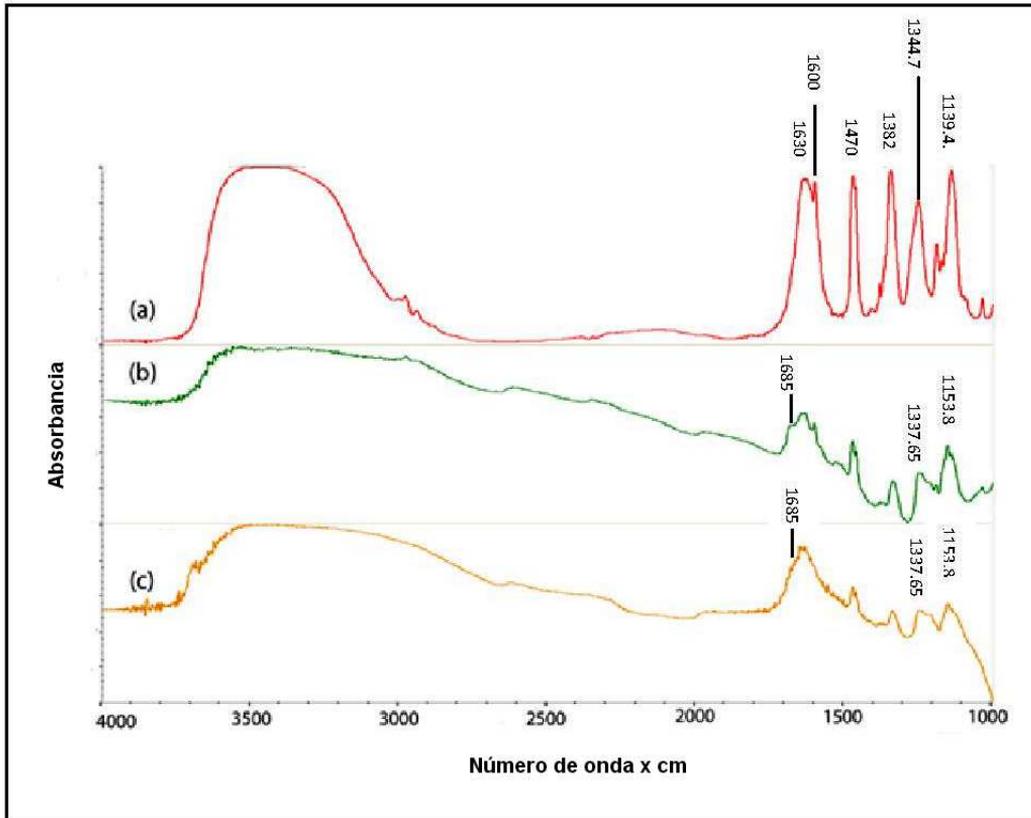
**Figure 24.** Perfiles de concentración de los sulfatos formados durante la degradación de 0.04 mM de bentazona con P25 y ECT-1023t (carga 1 g·L<sup>-1</sup>; pH= 7)

En la Figura 25, se observa el perfil de concentración de los nitratos formados empleando una concentración de bentazona inicial de 0.04 mM con P25 y ECT-1023t. Hemos elegido esta concentración baja debido a la formación lenta de los nitratos durante el proceso de fotodegradación de la bentazona. Se observa una conversión del 50% de la concentración inicial de nitrato a los 30 minutos de irradiación con fotocatalizador ECT-1023t, correspondiente a la liberación de un átomo de nitrógeno de los dos contenidos en la molécula de bentazona, mientras que con P25 suele esperar la hora de irradiación para alcanzar el mismo porcentaje. Estos resultados son coherentes con la mineralización muy lenta de bentazona.



**Figure 25.** Perfiles de concentración de los nitratos formados durante la degradación de 0.04 mM de bentazona con P25 y ECT-1023t (carga  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=7$ )

### 5.4.5 Espectros FTIR: comparación de las interacciones entre la Bentazona y los dos fotocatalizadores.



**Figure 26.** Espectros FTIR de (a) la bentazona (referencia), (b) de la bentazona con ECT-1023t y (c) de la bentazona con P25

Se han obtenido los espectros de adsorción de interacción entre la bentazona y los dos fotocatalizadores después del equilibrio de adsorción a pH 7 en oscuridad y se ha comparado con el espectro de referencia de la bentazona pura. Como se puede ver en la Figura 26, en el espectro de la bentazona podemos destacar las siguientes bandas:

-SO<sub>2</sub>- a números de onda 1344.7 y 1139.4 cm<sup>-1</sup>, bandas de vibración asimétrica y simétrica, respectivamente.

-CH<sub>3</sub> a 1382 cm<sup>-1</sup>

-C=C- a 1600 y 1470 cm<sup>-1</sup>

-C=O--H a 1630 cm<sup>-1</sup>

En la interacción de esta molécula con ambos fotocatalizadores claramente se observa un desplazamiento de las bandas atribuidas a la vibración simétrica del grupo SO<sub>2</sub> hacia números de onda mayores (1153.8 cm<sup>-1</sup>) y la banda de vibración asimétrica hacia números de onda menores (1337.65 cm<sup>-1</sup>). También hay que destacar la aparición de la vibración del grupo carbonilo a números de onda mayores (1685 cm<sup>-1</sup>) como consecuencia probablemente de la desaparición del enlace C=O—H. Las vibraciones correspondientes al anillo aromático y al grupo metilo apenas se modifican. Por tanto, todo parece indicar que la interacción del contaminante sobre ambos fotocatalizadores está teniendo lugar a través del grupo SO<sub>2</sub>.

#### **5.4.6 Identificación y distribución de los intermedios formados durante la degradación de la bentazona con P25 y ECT-1023t.**

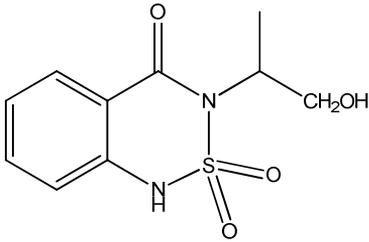
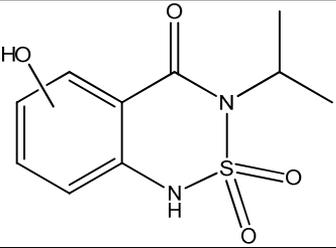
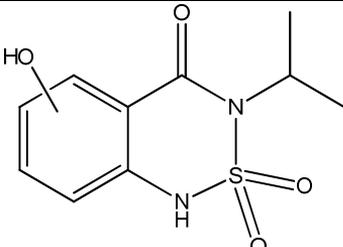
La identificación de los intermedios que aparecen en los primeros minutos de la fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona a pH 7, con P25 y ECT-1023t fue llevada a cabo mediante un equipo HPLC con detector de Masas acoplado. Se ha utilizado una fase móvil formada por una mezcla entre una disolución acuosa a base de un 0.2% de ácido fórmico 5mM y formiato de amonio ajustándose el pH a un valor de 2.6, y metanol con una relación volumétrica de 70:30, respectivamente. Esta composición de fase se mantuvo durante 13 min, para posteriormente cambiarla a una composición 50:50. El volumen de inyección fue 10 μL, y el flujo de 200 μL min<sup>-1</sup>. El protocolo fue descrito en totalidad en la sección correspondiente a los métodos de análisis experimentales de esta Tesis Doctoral.

Mediante esta técnica analítica se han detectado los intermedios que se presentan, en la Tabla 7. Se debe destacar que estos intermedios se han detectado durante los primeros minutos de la fotodegradación de la bentazona con ambos fotocatalizadores. En la Tabla 7, se muestran además sus tiempos de retención y sus características espectrales. Se encontraron tres diferentes picos  $m/z$  255. La masa de estos intermedios supera a la del compuesto parental, por lo que son intermedios generados por la adición de un radical hidroxilo.

Sin embargo el dibujo de los tres fragmentos, nos da la posibilidad de poder señalar las diferentes posiciones del grupo hidroxilo. El espectro de masa del compuesto A ( $t_R = 2.46$  min) muestra la presencia de señales a  $m/z$  197 y 132. El fragmento con  $m/z$  197 resulta de la pérdida de grupo isopropilico monohidroxilado mientras que el fragmento  $m/z$  132 procede de la liberación del mismo grupo y del grupo  $SO_2$ . Este intermedio ha sido descrito por M. Peschka en estudios de la degradación de este herbicida por vía fotolítica (52).

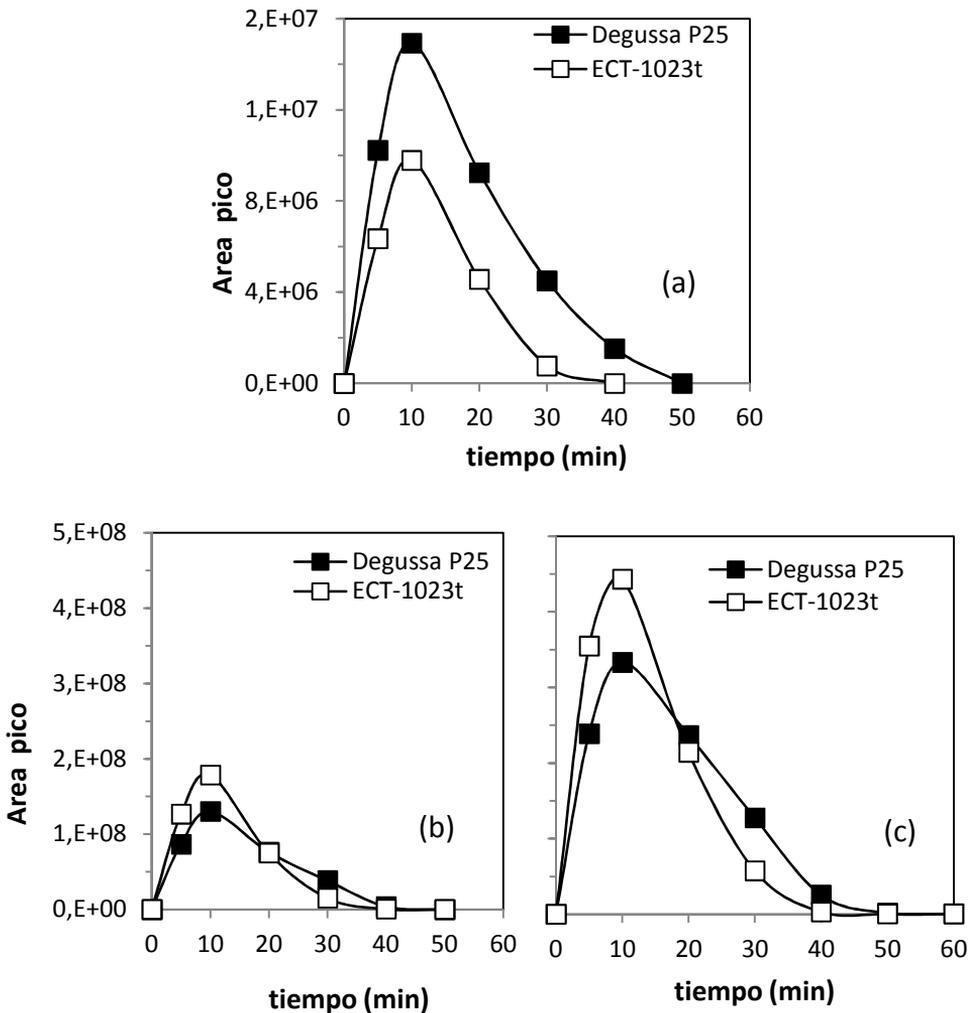
El segundo intermedio con  $m/z$  255 (compuesto B con  $t_R = 3.77$  min) tiene un fragmento a  $m/z$  191, 148 y 132. El fragmento  $m/z$  191 corresponde a la liberación del grupo  $SO_2$  como el anterior isómero. El fragmento a  $m/z$  148 procede de la pérdida del grupo isopropil y del  $SO_2$ . Este fragmento contiene un grupo hidroxilo sobre el anillo aromático, sin embargo no es posible especificar su posición concreta. El tercer intermedio identificado (Compuesto C,  $t_R = 4.71$  min), con el patrón a  $m/z$  255 tiene fragmentos a  $m/z$  191,148 y 108. Este compuesto es también un intermedio hidroxilado con un grupo hidroxilo sobre al anillo aromático. En estudios anteriores. Solamente se había identificado los dos últimos intermedios (53).

**Tabla 7.** Intermedios identificados por LC-MS durante los primeros minutos de degradación de la bentazona con P25 y ECT-1023t.

(m/z)	Posibles estructuras de los intermedios	t <sub>R</sub> (min)	Fragmento de iones (colision potencial)
255 A		2.46	132(18.5), 197(25)
255 B		3.77	132(25), 148(18.5), 191(18.5)
255 C		4.71	108(18.5), 132(25), 148(18.5), 191(18.5)

En la Figura 27, se puede observar la evolución de los perfiles de área de picos de los tres intermedios con el tiempo de irradiación, utilizando P25 y ECT-1023t como fotocatalizadores. Se debe destacar que los intermedios formados en los primeros instantes de la fotodegradación de la bentazona a través de la hidroxilación de anillo aromático (Compuestos B y C) en presencia de ECT-1023t, son, en términos de señales más altas en el medio reacción. Al contrario de lo que sucede con el ECT-1023t, la hidroxilación del grupo isopropílico de la bentazona (dando el intermedio A) suele ser la vía preferente para el fotocatalizador comercial P25. Por otro lado, la persistencia en el medio de los tres intermedios es ligeramente mayor cuando se emplea el P25,

lo que está en concordancia con los resultados de la toxicidad sobre *Vibrio fischeri* con ambos fotocatalizadores a concentración inicial de bentazona de 0.1325 mM. Además, los cromatogramas HPLC-UV, confirman que los intermedios A, B y C están presentes al principio de la fotodegradación (a los 5 min) con el compuesto parental, y que van desapareciendo simultáneamente con el compuesto parental.



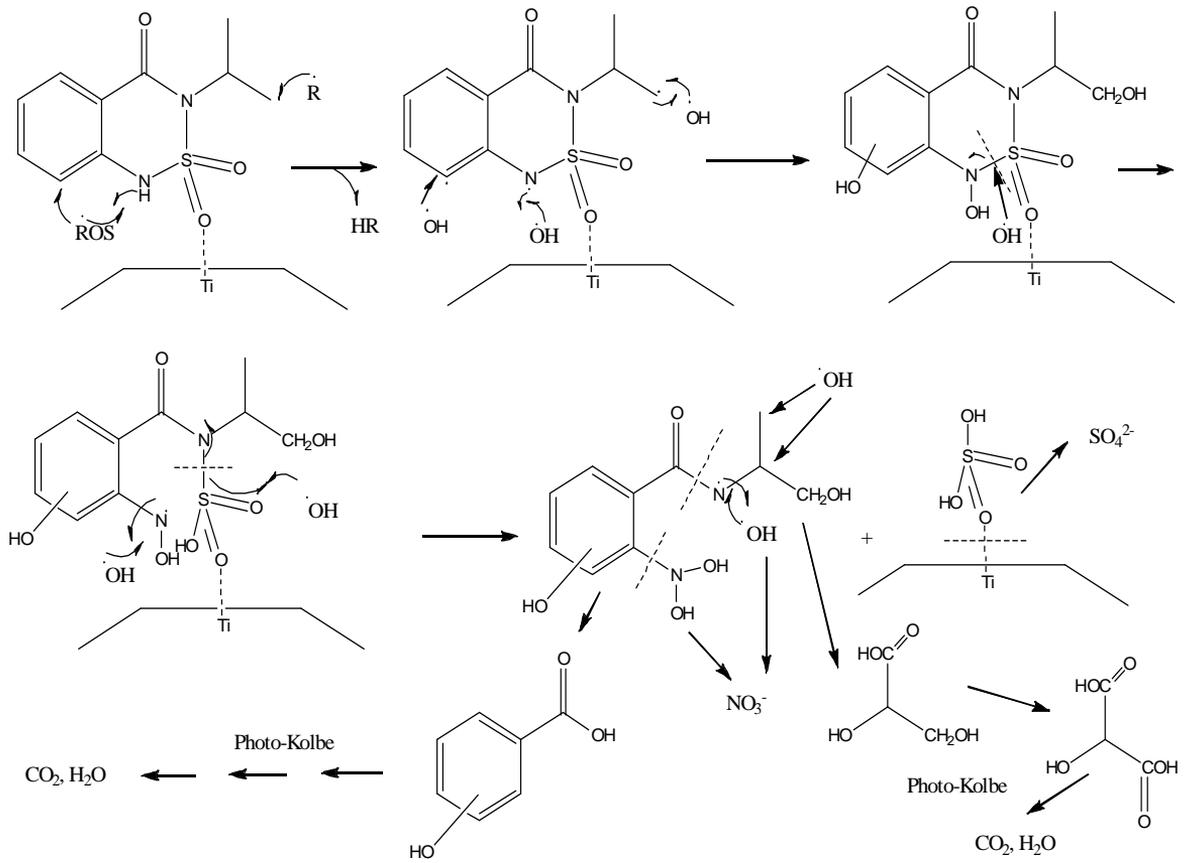
**Figura 27:** Evolución de los intermedios (a) A  $m/z$  255, (b) B  $m/z$  255 y (c) C  $m/z$  255 en función del tiempo de irradiación durante la degradación fotocatalítica de la bentazona con P25 y ECT-1023t.  $C_0=0.1325$  mM, pH 7.

***Propuesta de Mecanismo de Reacción para la fotodegradación de la Bentazona por fotocatalisis heterogénea.***

Los espectros FTIR anteriormente presentados prueban que la interacción preferente de la molécula de la bentazona se efectúa a través del grupo  $-SO_2$ . Esto condiciona a que la hidroxilación no se produzca inicialmente sobre este grupo, tal y como sucede con los estudios realizados por fotólisis directa de este contaminante (52). Con lo que preferentemente se produce una primera hidroxilación sobre el radical isopropílico, o sobre el anillo aromático. Esto nos genera los tres intermedios monohidroxilados y que han sido detectados por HPLC-MS.

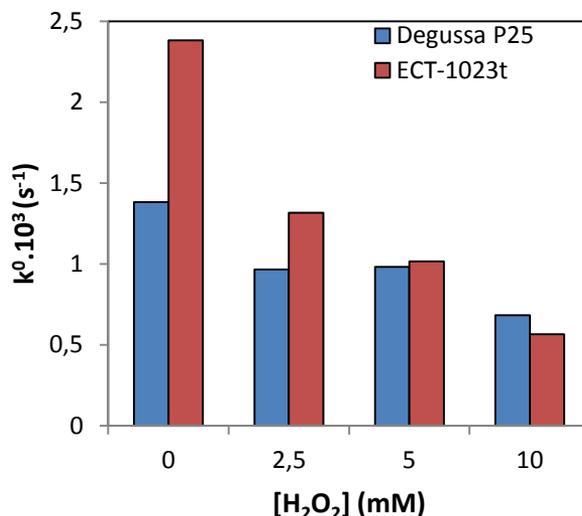
Conjuntamente con las anteriores hidroxilaciones se puede producir la abstracción del hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno, y provocarse a partir de ahí la hidroxilación del átomo de nitrógeno y del grupo  $SO_2$  que originará el comienzo de la mineralización de los heteroátomos, y su detección en la disolución en forma de nitratos y de sulfatos.

En el siguiente esquema (Figura 28) se presenta una propuesta global para el mecanismo de fotodegradación y mineralización de la bentazona. La interacción del  $SO_2$  sobre la superficie de  $TiO_2$  (para ambos fotocatalizadores) hace que la hidroxilación se produzca con preferencia en la cadena alquílica (resto isopropil), en el anillo aromático, y sobre los enlaces de los heteroátomos.



**Figura 28.** Mecanismo de reacción global para la fotodegradación y mineralización de la bentazona.

### 5.4.7 Efecto de los co-oxidantes $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

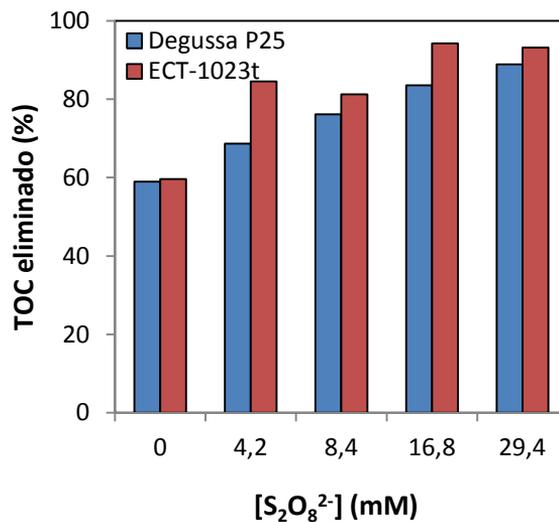


**Figura 29.** Efecto de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0-10 mM) en la cinética de fotodegradación de la bentazona con P25 y ECT-1023t ( $C_0 = 0.1325 \text{ mM}$ , carga  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 7$ )

En esta sección se trata de comparar el efecto de peróxido de hidrogeno sobre la fotodegradación de la bentazona con ambos fotocatalizadores, y sobre la mineralización. A la vista de la Figura 29, se aprecia claramente que el efecto inhibitor del co-oxidante sobre los valores de la constante aparente de fotodegradación, es mucho más pronunciado para el caso del ECT-1023t que para el del P25. En efecto, en presencia de una concentración de una adición de 5 mM de peróxido, el valor de la constante aparente de fotodegradación de la bentazona se reduce, aproximadamente, un 58% para el fotocatalizador ECT-1023t y únicamente en un 29% con el P25. La formación de peróxido de hidrogeno durante la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos ha sido bien documentada por muchos autores (38,39). La diferencia de comportamiento con los dos fotocatalizadores en presencia de peróxido puede encontrar una interpretación en la mayor producción de peróxido con el fotocatalizador ECT-1023t que con el P25, tal y como ha sido observado por

nuestro grupo en la fotodegradación de disoluciones conteniendo compuestos fenólicos (18).

En la Figura 30, se aprecia el efecto del peroxodisulfato sobre la mineralización. Se observa que con el fotocatalizador ECT-1023t, el mayor porcentaje de TOC eliminado se alcanza con una disolución de co-oxidante de 16.8 mM mientras que con el P25, sigue aumentando, de manera aproximadamente lineal con el aumento en la concentración de peroxodisulfato.



**Figura 30.** Efecto de la adición de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0-29.4 mM) en el %TOC eliminado en 120 min de bentazona con P25 y ECT-1023t (C<sub>0</sub>= 0.1325 mM, carga 1 g.L<sup>-1</sup>; pH= 7)

#### 5.4.8 Efecto de la presencia de iones en el medio de reacción.

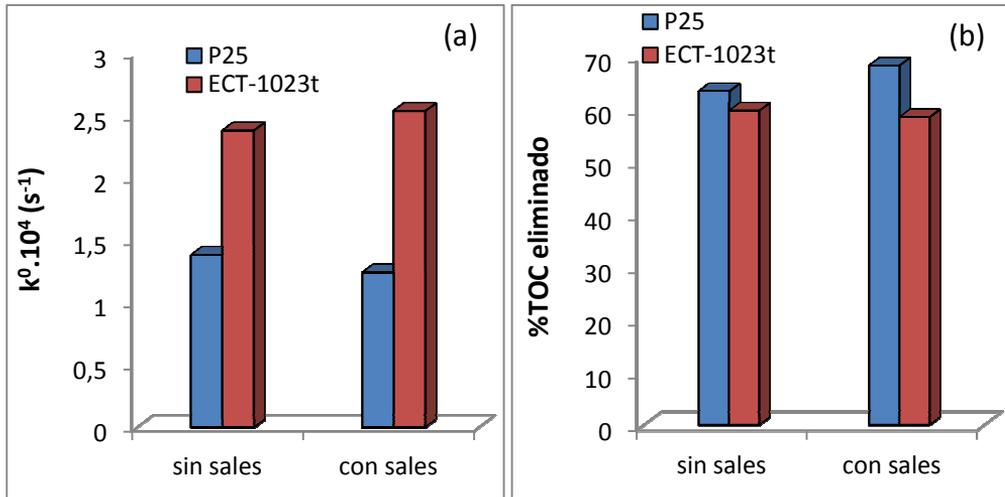
En esta fase de la investigación, y con objeto de evaluar el efecto de los iones del medio sobre el tratamiento fotocatalítico de la bentazona en presencia de los dos fotocatalizadores y a escala de Laboratorio, se ha simulado un agua sintética que contenía los iones principales en cantidades equivalentes a las que se encuentran en promedio en la mayoría de las aguas reales (sulfatos,

cloruros, bicarbonatos, etc.) que posteriormente se usarán en la fotodegradación de la bentazona a escala de Planta Piloto Solar.

Tal y como se describió anteriormente, al pH óptimo de 7, la adsorción de la bentazona sobre los dos fotocatalizadores es muy débil, por tanto, en este caso, no vamos a estudiar el efecto de los iones sobre la adsorción del contaminante, solo vamos a evaluar el efecto salino sobre la fotodegradación de la bentazona. Se debe recordar que a pH 7, la densidad y el tipo de carga eléctrica superficial es baja y negativa, respectivamente, para ambos fotocatalizadores. Además, la disolución de bentazona a este pH presenta un claro predominio hacia la forma aniónica, por lo que predomina un estado dinámico de repulsión electrostática entre las partículas de fotocatalizador y las de contaminante que se encuentran en el medio.

En este escenario, los iones pueden provocar un efecto diferente sobre el proceso de fotodegradación (40,41) que depende además del pH de la disolución (42,43). Así por ejemplo, en presencia de un mecanismo vía radicales hidroxilos, los bicarbonatos y los cloruros pueden actuar como sumideros potenciales de dichos radicales (44).

Los experimentos se han efectuado de manera similar a los realizados y descritos anteriormente para el caso de los estudios de fotodegradación del herbicida 2,4-D, realizándose posteriormente, un experimento similar con un contenido en sales 10 veces mayor. En la Figura 31a, se puede observar claramente que la presencia de los aniones (sulfatos y cloruros y bicarbonatos) no afecta a la velocidad de fotodegradación de la bentazona. Además, la presencia de los aniones tampoco tiene ningún efecto sobre la mineralización de la bentazona y de sus fotoproductos intermedios (Figura 31b).



**Figura 31.** (a) Efecto de los sales en la degradación de la bentazona y (b) % de TOC eliminado en 120 min con P25 y ECT-1023t ( $C_0=0.1325 \text{ mM}$ , carga= $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7)

#### 5.4.9 Efecto sobre la evolución de la Toxicidad sobre bacterias marinas *Vibrio fischeri*.

Los ensayos de toxicidad sobre *Vibrio fischeri* (Tabla 8) muestran que el fotocatalizador ECT-1023t destoxifica mejor que el comercial P25 a las concentraciones iniciales probadas. Por ejemplo, para una concentración inicial de bentazona de 0.1325 mM, el porcentaje de inhibición de bioluminiscencia a los 30 minutos de tratamiento, es aproximadamente de un 15% con el ECT-1023t frente a un 21% con el P25. Para el estudio de mayor concentración inicial (0.265 mM) parece que se confirma la tendencia: 15% de inhibición con ECT-1023t frente a un 35% con P25. Hay que destacar también, que con ambos fotocatalizadores se observa un incremento importante de la inhibición en los primeros minutos del tratamiento fotocatalítico, debido a la aparición de fotointermedios más tóxicos que el contaminante parental. No obstante, parece que estos se forman en mayor cantidad con el ECT-1023t que con el P25 debido a la fotodegradación más rápida de la bentazona en dicho

fotocatalizador. Este resultado será muy interesante a la hora de aplicar los resultados de laboratorio a escala de Planta Piloto Solar con agua real a pH natural.

**Tabla 8.** Comparación de la evolución de la toxicidad sobre las bacterias marinas *Vibrio fischeri* a diferentes tiempos durante la fotodegradación de la bentazona con P25 y ECT-1023t ( $C_0=0.1325$  mM y  $C_0=0.265$  mM, carga  $1$  g·L<sup>-1</sup>)

<b><math>C_0=0.1325</math> mM</b>		
<b>Tiempo (min)</b>	<b>% Inhibición con P25</b>	<b>% Inhibición con ECT-1023t</b>
0	28.58	28.58
10	29.22	46.94
20	31.45	31.88
30	21.14	14.75
40	6.55	2.74
50	6.5	OFF CURVE
60	0.44	OFF CURVE
<b><math>C_0=0.265</math> mM</b>		
<b>Tiempo (min)</b>	<b>% Inhibición con P25</b>	<b>% Inhibición con ECT-1023t</b>
0	52.33	52.33
60	73.16	76.3
120	34.96	14.81
240	12.99	15.37
300	15.37	13.33
360	14.15	9.51

## 5.5 Conclusiones

- Los estudios comparativos de la degradación de la bentazona con los fotocatalizadores P25 y ECT-1023t han mostrado claramente que el ECT-1023t es mucho más eficiente en la fotodegradación y la destoxificación de muestras de agua contaminadas por este herbicida.
- En efecto, la bentazona tiene constantes aparentes de primer orden muchos mayores con el fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio por el método sol-gel que con el fotocatalizador comercial P25, para todos los valores de pH y cargas estudiados. El valor de pH óptimo fue de 7 y la carga optima de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para los dos fotocatalizadores.
- Aplicando el modelo de Lagmuir-Hinshelwood, para ver el efecto de la carga de contaminante, la bentazona con el ECT-1023t presenta constantes de velocidad, para este modelo, que son aproximadamente 2 veces más grandes que las obtenidas con la aplicación del mismo modelo en presencia del fotocatalizador P25.
- La optimización de los parámetros operacionales muestra que ninguno de los co-oxidantes ensayados tiene un efecto positivo sobre la fotodegradación del herbicida. No obstante, el peroxodisulfato afecta positivamente los fotointermedios de degradación de la bentazona.
- De los 3 intermedios formados en los primeros instantes de la fotodegradación de la bentazona, ellos formados a través de la hidroxilación de anillo aromático en presencia de ECT-1023t son, en términos de señales, más altas en el medio reacción. Al contrario de lo que sucede con el ECT-1023t, la hidroxilación del grupo isopropilico de la bentazona suele ser la vía preferente para el fotocatalizador comercial P25. Se ha puesto

un mecanismo global para el proceso de fotodegradación y mineralización que es coherente con las observaciones experimentales. En cuanto a la presencia de sales en el medio fotocatalítico, no se han detectado experimentalmente cambios apreciables en la fotodegradación y la mineralización del herbicida.

- Finalmente, se debe destacar que el herbicida bentazona y sus productos de fotodegradación son mucho más tóxicos sobre los organismos marinos *Vibrio fischeri* que sobre los macrófitos como las lentejas de agua *Lemna minor*. Sin embargo, los ensayos de toxicidad sobre *Vibrio fischeri* muestran que el fotocatalizador sintetizado en laboratorio, ECT-1023t, destoxifica mejor que el comercial P25 a las concentraciones iniciales probadas.

## 5.6 Referencias

1. Jin Zhu, William L. Patzoldt, Osman Radwan, Patrick J. Tranel, and Steven J. Clough. *The Plant Genoma*, 2(2), (2009)191-205).
2. M.Muccinelli, "Prontuario dei Fitofarmaci", Edagricole, Bologna, 1986.
3. E.W.Stoller, L.M.Wax, L.C.Haderlie and F.W.Slife, *J.Agric.Food Chem* 23 (1975) 82.
4. EPA RED. Bentazon. EPA 738-R-94-029; Washington, DC, 1994.
5. Huber, R. and Otto S. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 137 (1994) 111-134.
6. Hildebrand, B. and Kirsch, P.. Bentazone,. *Abteilung Toxicologie* (1983a).
7. Hildebrand, B. and Kirsch, P.. Bentazone,. *Abteilung Toxicologie* (1983b).
8. Morgan, D.P. (1989). U.S. EPA, EPA-540/9-88-001, March 1989.
9. J.M. Salman, V.O. Njoku and B.H. Hameed, *Chem. Engin. J.*, 173 (2011) 361-368.
10. E. Ayrançi and N. Hoda, *Chemosphere*, 57 (2004) 755-762.
11. R. Pourata, A.R. Khataee, S. Aber and N. Daneshvar, *Desalination*, 249 (2009) 301-307.
12. E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbinati and E. Borgarello, *Chemosphere*, 18 (1989) 1437-1445.
13. K.-B. Li, J.-T. Cheng, X.-F. Wang, Y. Zhou and W.-P. Liu, *Pedosphere*, 18 (2008) 265-272.
14. M. Davezza, D. Fabbri, E. Pramauro and A. Bianco Prevot, *Chemosphere*, 86 335-340.
15. B. Eyheraguibel, A. ter Halle and C. Richard, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (2009) 1960-1966.
16. M. del Pilar Castillo, P. Ander, J. Stenström and L. Torstensson, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16 (2000) 289-295.
17. E. Borgareli, E. Pelizzetti, European Patent Application, Bulletin 83/89, 1989.

18. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío and M. Macías, *Applied Catalysis B: Envir* 100(1-2) (2010) 346-354.
19. H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneer, D. Bahnemann, J. of *Molecular Catal A: Chem.* 264 (2007) 66–72.
20. M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, *Environ. Sc. and Technol.* 40 (2006) 4765–4770.
21. R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Appl. Catal.B: Environ.* 60 (2005) 1-11.
22. E. Pulido Melián. “Tesis doctoral: *Estudio de la degradación de m-cresol, ácido ftálico y 2,4-diclorofenol mediante fotocatalisis heterogénea: síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub>*” (2010) 183-211
23. S. Ahmed , M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ Manag* 92 (2011) 311-330
24. M. Trillas, J. Peral and X. Domenech, *Appl. Catal. B*, 3 (1993) 45.
25. A. Hatipoglu, N. San, Z. Cinar, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 165 (2004) 119-129.
26. S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 75-85.
27. Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M. *Catalysis Today* 124 (2007), 133-148.
28. J. P. S. Valente, P. M. Padilla, A. O. Florentino, *Chemosphere* 64 (2006) 1128-1133.
29. S. Malato, J. Blanco, M. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 163-174.
30. I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, *Appl. Catal., B Environ.* 41 (2003) 345-355.
31. M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, *Environ. Sc. and Technol.* 40 (2006) 4765–4770.
32. Haque, M. Muneer, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 443–448.
33. S. Malato, P. Fernández-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1-59

34. S.Malato, J.Blanco, C.Richter, B.Milow and M.I. Maldonado, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 123 (1999)
35. J.Blanco, S.Malato, C.Gasca, E. Bandala, S. Gelover and T. Leal. "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea," In: M. A. Blesa, Ed., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, La Plata (2001) 51-76.
36. A.G. Agrios, Pierre Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (2006) 130–135.
37. B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 163–168.
38. S. Yesodharan, V. Ramakrishnan, J.C. Kuriacose, *Indian J. Chem.* 19A (1980) 402–406.
39. S. Yesodharan, V. Ramakrishnan, J.C. Kuriacose, *Indian J. Chem.* 21A (1982) 468–472.
40. Choi, W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci.Technol.* 37 (1997) 889.
41. Calza, P.; Pelizzetti, E. *Pure Appl.Chem.* 2001, 73, 1839.
42. H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 37.
43. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 147.
44. Alibegic, D., Tsuneda, S. and Hirata, A., 2003, *The Canadian J Chem Eng.*81 (2003) 733–740.
45. Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 1293–1300.
46. Z. Liu-Xue, L. Peng, S. Zhi-Xing, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1631–1637.
47. Shifu, C., Gengyu, C., 2005. *Solar Energy* 79, 1-9.
48. Mathews, R.W., 1986. *Water Research* 20 (5), 569-578.
49. V.E. Heckel, A. Henglein, G. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*70 (1966) 149.
50. L. Dogliotti, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2511
51. K.L. Ivanov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, Y.V. Ivanov, V.P. Grivin and N.M. Bazhin, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 133 (2000) 99-104.

- 52.** M. Peschka, Fate and Degradation of Organic Pollutants in the Aquatic Environment, Lecture notes, Europa Fachhochschule Fresenius Limburger Str. 265510 Idstein, Germany
- 53.** M. Davezza, D. Fabbri, E. Pramauro, A. Bianco Prevot, Chemosphere 86 (2012) 335–340.



**6 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 2,4-D Y**  
**DE LA BENTAZONA EN AGUA REAL A ESCALA**  
**DE PLANTA PILOTO SOLAR.**



## 6 Degradación fotocatalítica del 2,4-D y de la bentazona en agua real a escala de Planta Piloto Solar

### 6.1 Introducción

La utilización de la radiación solar como fuente de fotones para el tratamiento de aguas reales, puede reducir el costo de dicho tratamiento (1,2,3). Este capítulo de la Tesis Doctoral se centra en la aplicación de la Fotocatálisis a escala de Planta Piloto Solar para la descontaminación y destoxificación de una serie de disoluciones, en agua natural, de los dos herbicidas: 2,4-D y bentazona. Como ya se ha indicado anteriormente, estos dos herbicidas se han seleccionado por su uso muy frecuente e intensivo en la agricultura en el delta del río Senegal y del Lago de Guiers en Senegal. Ambas sustancias están catalogadas por la EPA en diferentes categorías en función de su toxicidad, en el caso del 2,4-D (4) categoría 3; y en el caso de la bentazona está considerada como sustancia moderadamente tóxica (5). Estos dos herbicidas se pueden encontrar fácilmente y con frecuencia en las aguas subterráneas (6,7), y sus efectos sobre los animales y humanos ya han sido descritos anteriormente.

En relación a los antecedentes bibliográficos sobre la Fotocatálisis de esos herbicidas en Planta Solar, destacar que se han publicado trabajos relacionados con la fotodegradación del 2,4-D escala de Planta Piloto Solar. Así pues, Oyama, Herrmann y colaboradores han fotodegradado y mineralizado al 2,4-D en agua desionizada con fotocatalizador comercial P25 bajo radiación solar (8,9). En un trabajo más reciente, se ha mineralizado el herbicida mediante un proceso de ozonización fotoasistido por  $\text{TiO}_2$  bajo radiación solar (Solar/P25/ $\text{O}_3$ ) a escala de Planta Piloto (10). Conte y colaboradores también han publicado la fotodegradación del 2,4-D mediante un proceso de fotoFenton en un fotorreactor de Planta Piloto Solar (11). Durante este proceso de revisión bibliográfica se debe destacar que no se han encontrado trabajos dignos de mención sobre la bentazona a escala de Planta Piloto Solar.

En esta sección de la Tesis Doctoral, vamos a comparar las suspensiones del fotocatalizador comercial P25 con otras que contienen fotocatalizadores sintetizados en nuestro Laboratorio y basados en  $\text{TiO}_2$ : ECT-1023t y un  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno; frente a su capacidad para la fotodegradación, la mineralización y la destoxificación de aguas reales contaminadas por estos dos herbicidas en una Planta Piloto Solar.

## 6.2 Características del agua de la Presa de las Niñas

El agua que se ha empleado para preparar las diferentes disoluciones de los herbicidas es un agua real procedente del embalse de la Cueva de las Niñas (Presa de las Niñas). Se ha elegido esta agua para acercarnos a las condiciones fisicoquímicas reales de un agua de Río, particularmente del agua del Lago de Guiers en el delta del Río Senegal. Para eso, el agua de la Presa de las Niñas parece ser una buena alternativa. Un conjunto de Muestras de dicha agua se sometieron a caracterización iónica mediante el concurso de la Cromatografía Iónica, los resultados de la composición en cationes y aniones se muestran en la Tabla 1. Así pues, se puede apreciar que la composición mayoritaria en aniones se corresponde con sulfatos, bicarbonatos y cloruros, y que la mayoritaria en cationes se corresponde con calcio, sodio y magnesio. El agua presenta una conductividad cercana a los  $127 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (22 °C), un pH cercano a 8, un TOC aproximadamente de 4 ppm y una turbidez inferior a 0.5 NTU.

**Tabla 1.** Composición iónica promedio en ppm de una serie de muestras de agua del embalse de la Cueva de las Niñas.

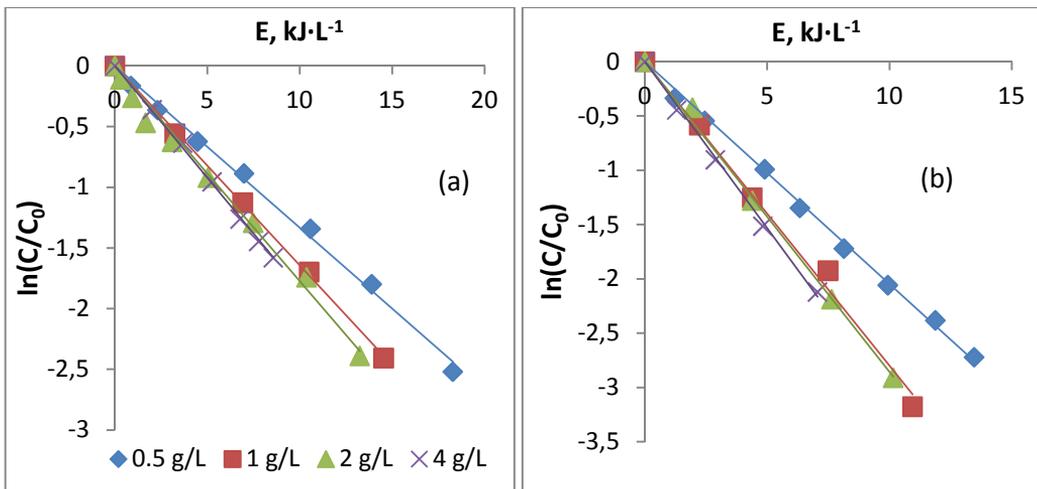
$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$
21.88	0.17	0.33	9.31	79.3	18.92	4.54	7.95	2.35

La Planta Solar y el protocolo experimental utilizados para esta parte de la Tesis han sido descritos en la parte de materiales y métodos de esta memoria.

### 6.3 Fotodegradación del 2,4-D

Todos los experimentos fueron llevados a cabo al pH natural del agua (sin ningún aditivo) con luz solar a escala de Planta Piloto Solar usando los materiales y métodos descritos anteriormente. Los reactivos son los mismos que fueron usados a escala de laboratorio. La concentración inicial de 2,4-D en todos los experimentos fue de 0.265 mM. En todos los experimentos, se ha usado el agua natural del Embalse descrito con anterioridad, con objeto de simular un agua real de un río o de un lago.

#### 6.3.1 Efecto de la carga de fotocatalizador



**Figure 1.** Efecto de la carga de fotocatalizador sobre la cinética de degradación del 2,4-D vs la energía acumulada con P 25 (a) y ECT-1023t (b) ( $C_0=0.265\text{mM}$ , pH natural carga fotocatalizador=0.5-4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

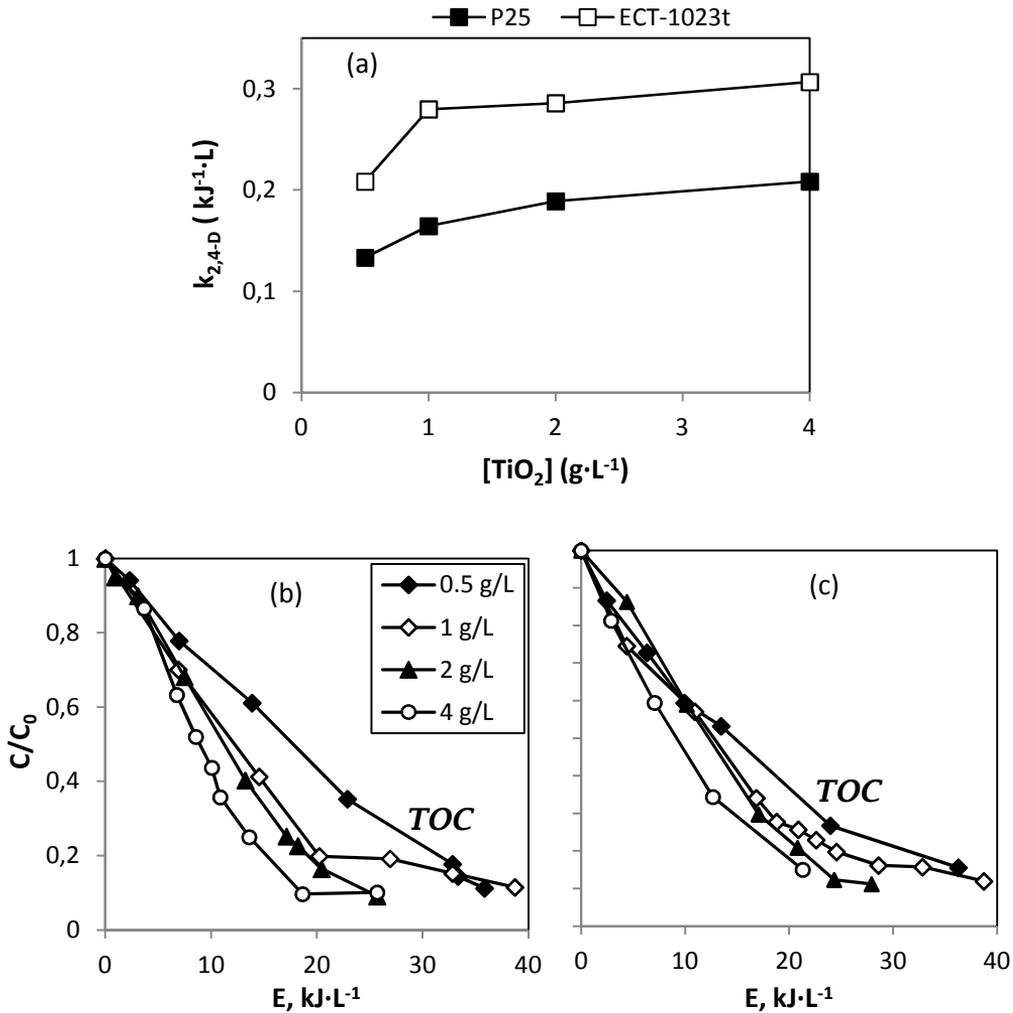
La carga óptima de fotocatalizador depende de la geometría y condiciones de trabajo del fotorreactor (12). Con el objetivo de encontrar la carga óptima de fotocatalizador y para asegurar una absorción total y eficiente de los fotones (13,14), la fotodegradación y mineralización del 2,4-D bajo radiación solar a pH natural ha sido estudiada variando la carga de P25 y ECT-1023t de 0.5 a 4 g·L<sup>-1</sup>. Las constantes aparentes iniciales de primer orden para la fotodegradación del 2,4-D con ECT-1023t y P25 se obtuvieron a partir de las pendientes de la linealización de  $\ln(C/C_0)$  vs a la Energía acumulada, véase la Figura 1. Los valores absolutos de los coeficientes de correlación asociados a estas transformaciones lineales han sido, en todos los casos, cercanos a la unidad, lo que prueba la bondad de los ajustes de los perfiles de concentración a cinéticas de primer orden. Se puede notar que la adición de fotocatalizador da lugar a un incremento de la constante inicial aparente de fotodegradación del 2,4-D en el caso de los dos tipos de TiO<sub>2</sub>.

En el caso del uso del ECT-1023t (Figura 2a) como fotocatalizador, la carga óptima para la fotodegradación del 2,4-D es de 1 g·L<sup>-1</sup>, el valor de la constante aparente de fotodegradación del 2,4-D pasa de 0.21 a 0.28 kJ<sup>-1</sup>·L cuando la carga pasa de 0.5 a 1g·L<sup>-1</sup>. Cargas superiores a 1 g·L<sup>-1</sup>, no parece que incrementen el valor de la constante aparente de primer orden. Este comportamiento puede ser atribuido al efecto de dispersión de la radiación por parte de las partículas de la suspensión de TiO<sub>2</sub> que reduce la cantidad de fotones que llegan a la superficie del fotocatalizador, tal y como se ha observado a escala de laboratorio (15,16).

Análogo comportamiento se ha observado en los experimentos realizados con P25 como fotocatalizador con un aumento menos pronunciado de la constante inicial aparente del 2,4-D entre 0.5 y 1 g·L<sup>-1</sup> de carga. Además la constante inicial aparente de fotodegradación del 2,4-D es mayor en el caso de ECT-1023t que con P25 a todas las cargas de fotocatalizador estudiadas.

En el caso de la mineralización, el efecto de la carga de TiO<sub>2</sub> muestra un incremento del porcentaje de mineralización con el aumento de la carga de

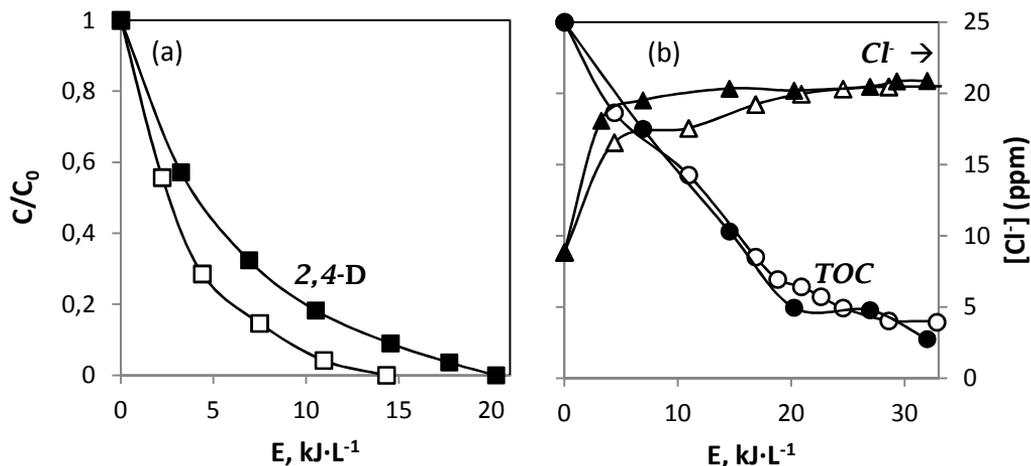
ECT-1023t y P25 entre 0.5 y 1 g·L<sup>-1</sup>. Posteriormente, el valor de la constante permanece casi invariable para las cargas mayores de 1 y 2 g·L<sup>-1</sup> (Figura 2b y 2c). El porcentaje de mineralización a los 20 kJ·L<sup>-1</sup> de energía acumulada con fotocatalizador P25 pasa de 60 a 80% entre 0.5 y 1 g·L<sup>-1</sup>, con un valor de 84% a 2 g·L<sup>-1</sup> y finalmente pasa de 84 a 90% cuando la carga pasa de 2 a 4 g·L<sup>-1</sup>. Con fotocatalizador P25 y a los 20 kJ·L<sup>-1</sup>, el porcentaje de mineralización presentó los valores siguientes para cargas de 0.5, 1, 2 y 4g·L<sup>-1</sup>, respectivamente, 65, 75, 81 y 85%. Por tanto, el ligero incremento en la mineralización, entre 2 y 4 g·L<sup>-1</sup> de fotocatalizador en el caso de ECT-1023t y P25, no justifica el uso de esta carga desde un punto de vista práctico y económico. A escala de laboratorio con 0.53 mM de 2,4-D en agua miliQ a pH 3, 2 g·L<sup>-1</sup> fue la carga óptima de ECT-1023t para la fotodegradación de 2,4-D mientras que con P25 la carga óptima se estableció en 1 g·L<sup>-1</sup>.



**Figura 2.** Influencia de la carga de fotocatalizador ( $0.5\text{--}4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sobre la constante inicial aparente de fotodegradación (a) y de mineralización de  $0.265\text{mM}$  de 2,4-D con P25 (b) y ECT-1023t (c) a pH natural.

### 6.3.2 Fotodegradación, Mineralización y Evolución de los Cloruros formados

En esta sección, la cinética degradación y mineralización del 2,4-D fue llevado a cabo a pH natural con la carga óptima de fotocatalizador ( $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) con el objetivo de comparar el ECT-1023t y el catalizador comercial Degussa P25.



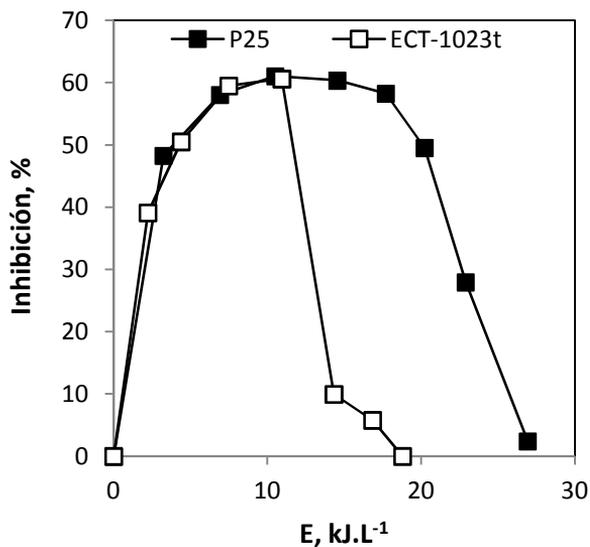
**Figura 3.** Cinética de fotodegradación (a) y de mineralización (b) de 0.265mM de 2,4-D con P25 (símbolos llenos) y ECT-1023t (símbolos vacíos) y perfil de concentración de los cloruros formados (b) vs energía acumulada (carga fotocatalizador  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH natural).

Como se puede notar en la Figura 3a, la cinética de fotodegradación del 2,4-D a escala de planta piloto solar es más rápida con ECT-1023 que con P25 a pH natural. En efecto, únicamente se necesitan  $14 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada para eliminar todo el 2,4-D del medio en presencia del fotocatalizador ECT-1023t mientras que con el comercial P25 se deben alcanzar algo más de  $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada. Recordamos que durante toda la cinética el pH del medio varía poco y queda en un rango de 6.8 - 7.8.

En cuanto a la evolución de la mineralización y de la formación de los cloruros (Figura 3b) se puede observar una similitud importante entre los dos fotocatalizadores. La concentración de los cloruros formados con ambos fotocatalizadores, crece muy rápidamente durante los primeros minutos de fotodegradación del 2,4-D, para posteriormente disminuir más lentamente. En efecto, tan sólo cuando se han acumulado  $3 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía, se produce un incremento de un 50% de los cloruros en el medio que se corresponden con

un 50% de conversión de la cantidad cloruros estequiométrica para el 2,4-D. Esta tendencia se mantiene hasta los  $32 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada que se corresponden con un porcentaje de mineralización de casi el 85%.

### 6.3.3 Evolución del 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF) formado y de la Toxicidad aguda durante la fotodegradación del 2,4-D

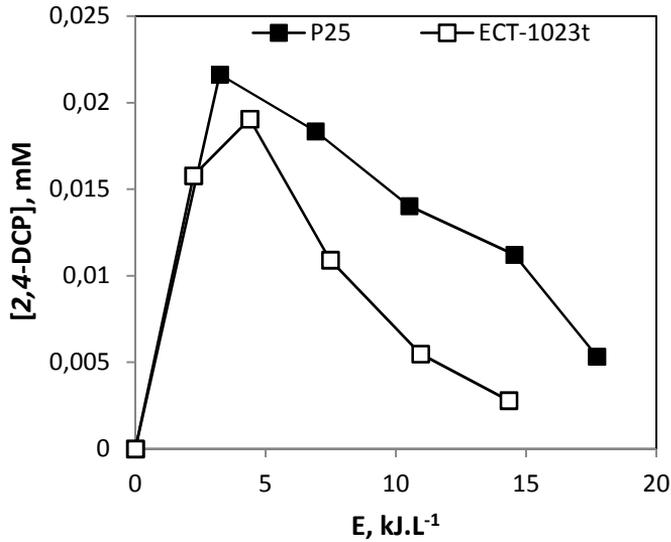


**Figura 4.** Evolución del % de inhibición de bioluminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri* durante la degradación de  $0.265 \text{ mM}$  de 2,4-D vs energía acumulada a pH natural con P25 y ECT-1023t (carga fotocatalizador  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Con el objetivo de evaluar la eficiencia del tratamiento fotocatalítico de una disolución inicial de  $0.265\text{mM}$  de 2,4-D con P25 y ECT-1023t hemos seguido la evolución de la toxicidad durante el proceso hasta la destoxificación total de las muestras. Tal y como se puede apreciar en la Figura 4, la evolución de la toxicidad aguda sobre bacterias marinas *Vibrio fischeri* sigue una tendencia similar para el ECT-1023t y el P25 para los primeros valores de

energía acumulada: Un aumento de la toxicidad en los primeros instantes hasta alcanzar un valor máximo del porcentaje de inhibición (60%) a los 10  $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada para ambos fotocatalizadores. Posteriormente, para valores superiores de energía acumulada, se observa una caída muy rápida del porcentaje de inhibición en las muestras tratadas con ECT-1023t y que manifiestan la total destoxificación a valores de energía acumulada por debajo de 20  $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  aproximadamente. A este valor la muestra sigue siendo tóxica en el caso estudiado con el fotocatalizador comercial P25. Se requiere un aporte adicional de energía acumulada de aproximadamente 6  $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  para que el fotocatalizador comercial destoxifique la muestra del contaminante.

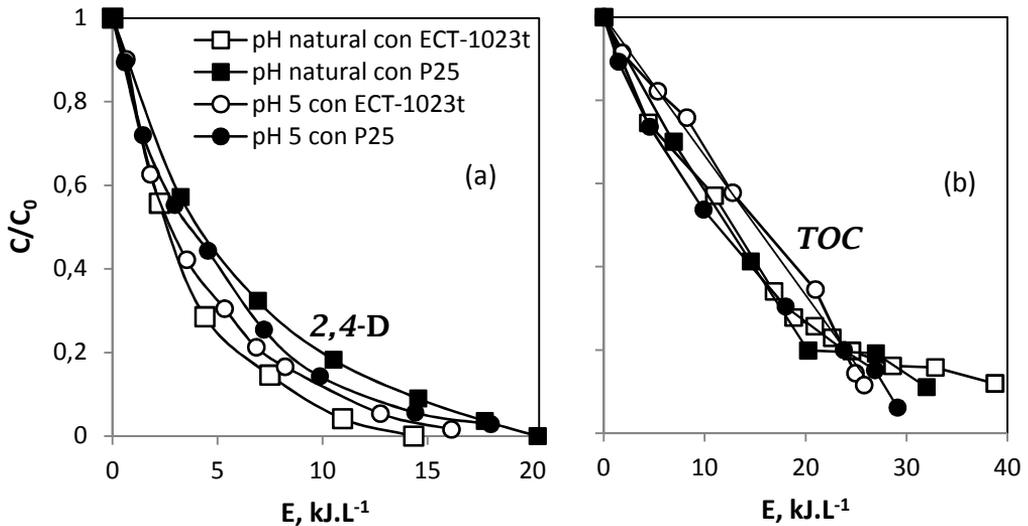
En cuanto a la evolución del intermedio mayoritario de la fotodegradación del 2,4-D (Figura 5) se observa que su formación es muy rápida, es decir, que el ataque del radical hidroxilo sobre la cadena alquílica de la molécula se efectúa rápidamente, tal y como se describió en los experimentos realizados a escala de laboratorio (17). En cuanto a su eliminación del medio, aunque es un poco lenta, es más rápida en el caso de ECT-1023t que en el caso del P25. Esta misma tendencia se obtuvo a escala de laboratorio para ambos fotocatalizadores. Observando la evolución del intermedio mayoritario el 2,4-DCP (mucho más tóxico que el pesticida parental) y la toxicidad de las muestras tratadas, se puede apreciar claramente que la evolución de la toxicidad está relacionada directamente con la desaparición de este intermedio tóxico. En efecto la destoxificación de las muestras tratadas coincide directamente con la desaparición del DCF en el medio. Observándose, a su vez, que la desaparición del 2,4-DCP se produce con menos energía acumulada en el caso de las suspensiones con fotocatalizador ECT-1023t, lo que explica el hecho de que dichas suspensiones se destoxifiquen más rápidamente que las tratadas con P25.



**Figura 5.** Perfil de concentración del 2,4-DCP formado durante la fotodegradación de 0.265 mM de 2,4-D vs energía acumulada a pH natural con P25 y ECT-1023t (carga fotocatalizador 1g·L<sup>-1</sup>).

Por otro lado hemos realizado una experiencia de referencia con el agua natural solo con el objetivo de ver su efecto sobre la bioluminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri*. De estos resultados se puede inferir que las muestras de agua procedentes de dicho embalse natural constituyen un medio nutritivo para las bacterias con respecto al agua miliQ. En efecto, una exposición de 15 min en dicha agua produjo un aumento del 50% en el número de bacterias en comparación con el número de bacterias en muestras de agua miliQ. Por tanto, en la muestra en el instante inicial y antes del tratamiento disminuye el bajo porcentaje de inhibición del 2,4-D. Esta observación se va confirmar posteriormente en los estudios de toxicidad de la bentazona con esta misma agua.

### 6.3.4 Comparación entre pH natural y pH 5



**Figura 6.** Comparación entre pH natural y pH 5 sobre la cinética de fotodegradación (a) y de mineralización (b) de 0.265mM de 2,4-D con P25 y ECT-1023t vs energía acumulada (carga fotocatalizador  $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

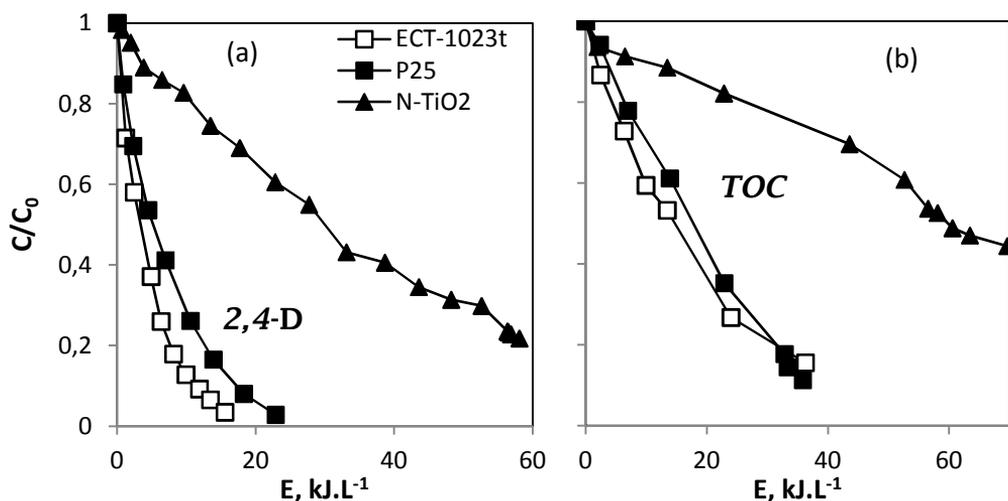
A escala de laboratorio, con agua miliQ y  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de fotocatalizador, se había obtenido un valor óptimo de pH de 5 para ambos fotocatalizadores en la fotodegradación y mineralización del 2,4-D. En esta sección se ha comparado la evolución de la fotodegradación y de la mineralización a pH 5 y al pH natural con suspensiones de agua real a escala de Planta Piloto Solar para ambos fotocatalizadores, con el objetivo de comprobar si se mantiene la tendencia que se había detectado en las experiencias de laboratorio.

Observando los resultados de la Figura 6a, se aprecia que cuando se usa el ECT-1023t como fotocatalizador, la fotodegradación del 2,4-D es un poco más lenta a pH 5 que a pH natural mientras que con P25 se observa lo contrario. A escala de laboratorio con miliQ se había visto que la constante

aparente de primer orden de fotodegradación del 2,4-D con P25 y con ECT-1023t era prácticamente igual a pH 5 y 7. En cuanto a la mineralización (Figura 6b), se observa una pequeña mejora a pH natural con respecto al pH 5 para ambos fotocatalizadores. Esta misma tendencia se ha podido comprobar a escala de laboratorio con agua miliQ. La diferencia observada en la fotodegradación a escala de Planta Piloto Solar se puede relacionar con la presencia de los iones en el medio y al efecto electrostático con la superficie de los fotocatalizadores. Recordamos que el  $pH_{pzc}$  del P25 está en torno a 6.5 (18,19) y el del ECT-1023t sobre 5. Según el pH del medio el signo de la densidad de carga superficial del fotocatalizador va a ser diferente y este hecho se refleja en el efecto que los iones presentes en el medio provoquen sobre la adsorción y la posterior fotodegradación del contaminante (20,21).

A pH natural, la superficie de los dos fotocatalizadores presentará un predominio de densidad superficial de carga negativa y el contaminante 2,4-D está mayoritariamente en forma aniónica. Además se sabe que la presencia de los iones afecta negativamente y de manera similar a la fotodegradación del 2,4-D con ambos fotocatalizadores, y que compiten los iones por los sitios de adsorción del contaminante sobre el P25, mientras que en el ECT-1023t, esta competencia no era tan relevante. Así pues la explicación que podemos dar a la diferencia del comportamiento a pH 5 y a pH natural a escala de Planta con agua real, es que con el P25, el 2,4-D necesita adsorberse a la superficie para iniciar su fotodegradación a partir de los radicales hidroxilos fotogenerados, mientras que con ECT-1023t la adsorción no resulta ser una etapa determinante en la fotodegradación del 2,4-D.

### 6.3.5 Comparación entre los fotocatalizadores empleados: P25, ECT-1023t y el N-TiO<sub>2</sub>



**Figura 7.** Comparación de la eficiencia de los fotocatalizadores P25, ECT-1023t y N-TiO<sub>2</sub> sobre la fotodegradación (a) y la mineralización de 0.265 mM de 2,4-D vs energía acumulada a pH natural (carga fotocatalizador 0.5 g.L<sup>-1</sup>).

En esta sección de la Memoria de Tesis Doctoral, se han comparado entre sí el fotocatalizador comercial P25 (Band gap 3.18 eV), el sintetizado ECT-1023t (Band gap 2.97 eV) y el fotocatalizador de los colaboradores del “Institute of Physical Chemistry NCSR Demokritos” de Grecia, dopado con nitrógeno (Band gap 2.3 eV) en la fotodegradación y la mineralización del 2,4-D a escala de Planta Piloto Solar con agua real a pH natural. Para esta etapa se ha usado una carga de fotocatalizador de 0.5 g.L<sup>-1</sup> debido a la escasa cantidad disponible del fotocatalizador dopado con nitrógeno. Recordamos que el método de síntesis del N-dopado ha sido descrito anteriormente por Kontos y colaboradores (22). A continuación, el N-TiO<sub>2</sub> se sintetizó mediante una hidrólisis y condensación del ortotitanato de tetrabutyl con urea en presencia de ácido nítrico y de propanol. Este fotocatalizador ha sido probado en la

photodegradación del naranja de metilo bajo luz visible y se han obtenido resultados satisfactorios en comparación con el P25 (22). El fin de este estudio es comprobar si el empleo de fotocatalizadores de band gap más estrecho, que aprovecharán un mayor número de fotones naturales puede ser una vía más interesante de aplicación de esta tecnología bajo radiación solar real.

Los resultados de la Figura 7a, muestran una mayor velocidad de fotodegradación del 2,4-D en el caso del ECT-1023t como fotocatalizador que con el P25, tal y como también se observó para los ensayos realizados con una carga de fotocatalizador de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Además los dos tipos de  $\text{TiO}_2$  presentaron mejores resultados que las suspensiones ensayadas con el dopado con nitrógeno bajo luz solar: Un 100 % de fotodegradación con ECT-1023t y P25 a energías acumuladas por unidad de volumen de 15 y  $23 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. El N-dopado necesitó de una energía acumulada por unidad de volumen de  $58 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  para lograr una fotodegradación del 80 %.

En lo que se refiere a la mineralización del 2,4-D (Figura 7b) se puede observar la misma tendencia con los tres tipos de fotocatalizadores: Una mineralización mucho más pobre para las suspensiones con el N-dopado que con las ensayadas con ECT-1023t y P25. A una energía acumulada por unidad de volumen de  $24 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  se llega a un 75% de mineralización con ECT-1023t y un 65 % con P25, mientras con el el N- $\text{TiO}_2$ , para ese nivel de energía acumulada, tan sólo se consigue un 30% de mineralización.

En resumen, el fotocatalizador dopado con nitrógeno ha funcionado peor en la fotodegradación solar de las suspensiones que contenían 2,4-D (0.265 mM), comparado con las ensayadas con los fotocatalizadores ECT-1023t y P25. Aunque el fotocatalizador dopado con nitrógeno, tiene un valor de band-gap más pequeño que los otros dos fotocatalizadores usados, y aunque éste ha dado excelentes resultados en la fotodegradación del colorante naranja de metilo bajo luz visible, en ausencia total de luz UV. Este resultado se puede explicar atendiendo al menor poder oxidante de los huecos fotogenerados en

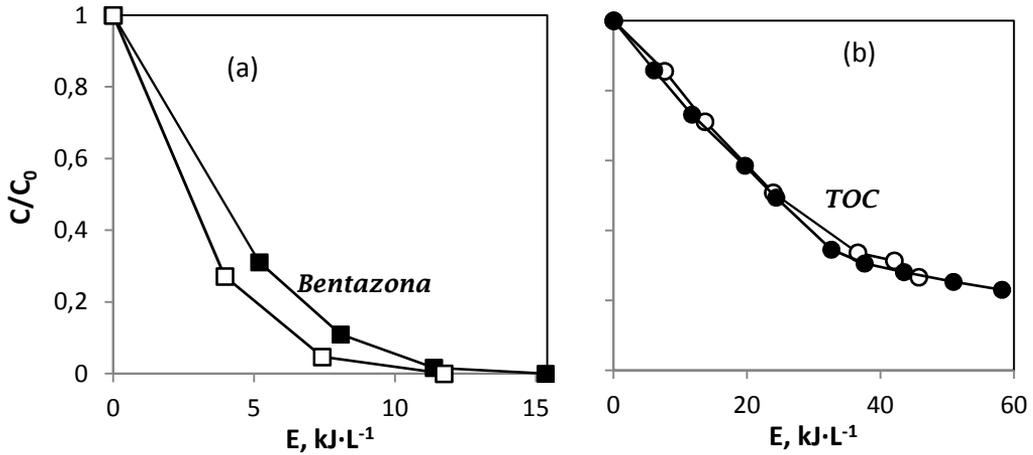
este semiconductor, que no tienen capacidad de oxidar el agua a radical hidroxilo (23). Por ello, la materia orgánica debe oxidarse directamente por la acción de los huecos. Así, en presencia de una cantidad suficiente de fotones UVA, el poder oxidante de los semiconductores con un band gap mayor, que sólo serán excitados por los fotones UVA del espectro solar, es mayor.

## **6.4 Fotodegradación de la Bentazona**

### **6.4.1 Fotodegradación y Mineralización**

En esta sección de la Tesis, se ha llevado a cabo la fotodegradación y mineralización de la bentazona con una concentración inicial de 0.1325 mM empleando agua real a pH natural a escala de Planta Piloto Solar en presencia de 1 g·L<sup>-1</sup> de ECT-1023t y P25 con el objetivo de comparar los dos tipos de fotocatalizadores.

El material y la metodología usados en todos los experimentos están descritos en una sección anterior de esta Memoria de Tesis Doctoral. Los reactivos son los mismos que se usaron en la fotodegradación de la bentazona a escala de laboratorio y el agua real empleada ha sido la que se ha tomado del embalse de la Cueva de las Niñas.



**Figura 8.** Cinética de fotodegradación (a) y de mineralización (b) de 0.1325mM de bentazona con P25 (símbolos llenos) y ECT-1023t (símbolos vacíos) vs energía acumulada (carga fotocatalizador  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH natural).

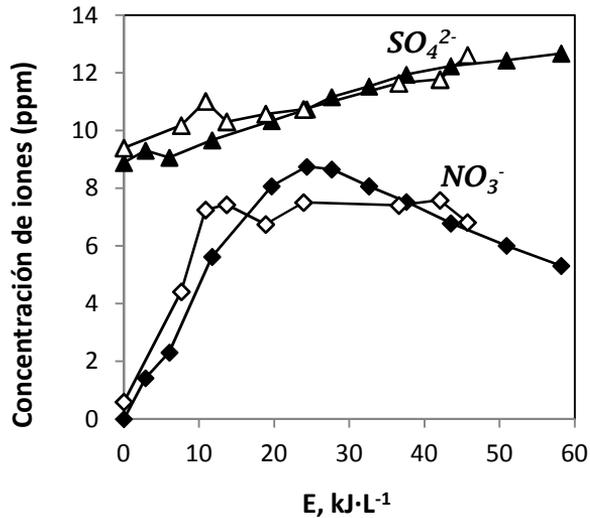
Los resultados de la evolución de  $C/C_0$  vs la energía acumulada por unidad de volumen (Figura 8a) muestran que la fotodegradación de la bentazona transcurre más rápidamente con ECT-1023t como fotocatalizador que con P25 a pH natural. Esta misma tendencia se corroboró a escala de laboratorio con ambos fotocatalizadores a pH 7. Se han necesitado  $11 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada por unidad de volumen, para fotodegradar completamente la bentazona, mientras que se necesitaron aproximadamente  $15 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  con fotocatalizador P25.

La velocidad de mineralización (Figura 8b) es similar para ambos fotocatalizadores y transcurre, en general, mediante una cinética muy lenta, necesiándose mucha energía acumulada por unidad de volumen. La razón estriba probablemente en la lenta eliminación de los intermedios fotogenerados de la bentazona en presencia de los dos tipos de  $\text{TiO}_2$  a pH natural, tal y como se había observado a escala de laboratorio.

#### **6.4.2 Evolución de los nitratos y sulfatos formados durante la degradación de la bentazona**

Observando los resultados de la Figura 9, se puede destacar cierta correlación entre la lenta evolución del TOC y la liberación de los sulfatos y nitratos al medio durante la fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona a pH natural.

En efecto, la evolución de los sulfatos contenidos en la bentazona es similar para ambos fotocatalizadores, apreciándose un incremento de un 30% en el contenido de los sulfatos tras  $45 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía volumétrica acumulada. En lo referente a la evolución de los nitratos, se logra alcanzar el 50% de incremento al cabo de aproximadamente  $10 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  con el fotocatalizador ECT-1023t, mientras que con el comercial P25, hay que llegar a  $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  de energía acumulada. El perfil de concentración de los aniones nitratos exhibe una zona de estabilización que coincide con la desaparición de la bentazona del medio y que se corresponde con la eliminación de un átomo de nitrógeno de la molécula de bentazona. En ese mismo tiempo queda un 30% del TOC inicial correspondiente a los fotointermedios más recalcitrantes. Resultado similar fue obtenido a escala de laboratorio bajo radiación UV con agua desionizada.



**Figura 9.** Perfil de concentración de los nitratos y sulfatos formados durante la fotodegradación de 0.1325 mM de bentazona vs energía acumulada a pH natural con P25 (símbolos llenos) y ECT-1023t (símbolos vacíos) (carga fotocatalizador 1g·L<sup>-1</sup>).

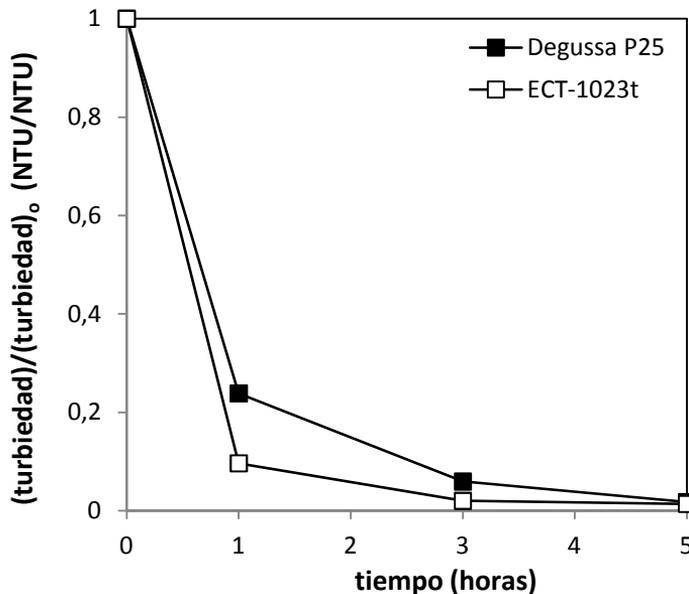
### 6.4.3 Evolución de la toxicidad

Se ha evaluado también la eficiencia del tratamiento fotocatalítico de una disolución inicial de 0.1325 mM de bentazona con P25 y ECT-1023t siguiendo la toxicidad durante el tratamiento.

Para ello, se ha estudiado la evolución de la toxicidad aguda de las muestras tratadas sobre bacterias marinas *Vibrio fischeri*. En primer lugar, las muestras de la disolución inicial 0.1325 mM de bentazona no han mostrado ninguna inhibición sobre la bioluminiscencia de la bacterias. A escala de laboratorio, con la misma concentración de bentazona, el valor del porcentaje de inhibición fue del 28% para la disolución inicial de bentazona y el máximo de inhibición se obtuvo a 20 min de tratamiento fotocatalítico con un porcentaje de inhibición del 32%. En consecuencia, se debe destacar el efecto nutritivo del agua del embalse con un 50% de crecimiento de las bacterias con respeto al agua miliQ. Estas razones justifican claramente la ausencia de toxicidad de

todas las muestras tratadas y de la disolución inicial de bentazona a la concentración ensayada.

### 6.5 Comparación de la sedimentación entre Degussa P25 y ECT-1023t en agua real a pH natural (7.8)



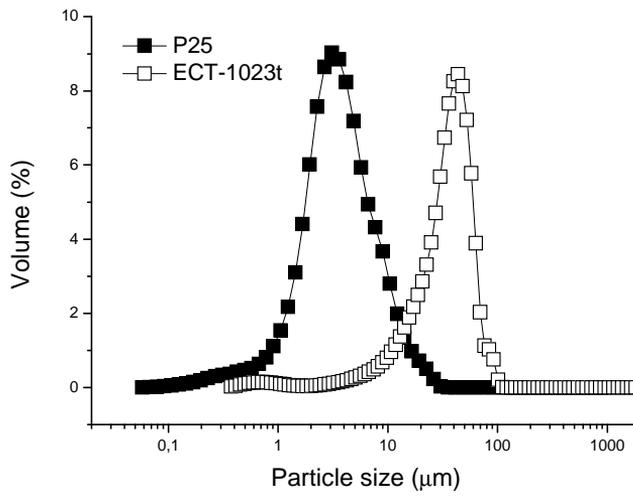
**Figura 10.** Comparación de la sedimentación de Degussa P25 y ECT-1023t en agua real a pH natural 7.8 (carga fotocatalizador  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

La eficiencia de un fotocatalizador sobre la fotodegradación de un contaminante es mucho mayor cuando está disperso en el medio acuoso que cuando está inmovilizado sobre un material soporte e inerte (24). Sin embargo, la recuperación del fotocatalizador después de su uso es una etapa muy difícil desde un punto de vista práctico. Por tanto la velocidad de sedimentación y/o de ultrafiltración del fotocatalizador desde sus suspensiones acuosas,

constituye un parámetro muy importante para comparar la eficacia de estos fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$ . La separación del fotocatalizador se convierte en una operación importante dentro del proceso fotocatalítico a escala de Planta, siendo el factor que provoca el coste mayor de los tratamientos fotocatalíticos a escala de Planta (25).

En la Figura 10, se puede apreciar los resultados de la evolución de la turbidez en agua real en suspensiones de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ECT-1023t y P25 respectivamente a pH natural (7.8). Aunque el P25 sedimenta mucho más fácilmente (25) a valores de pH cercanos al valor del pH de su potencial de carga cero (6.5), se aprecia que la sedimentación del ETC-1023t es ligeramente más rápida que la del P25 en las condiciones de trabajo a pH natural. Se observa una disminución muy rápida de la turbidez en la primera hora para ambos fotocatalizadores, pero mucho más rápida en el caso de ECT-1023t dando lugar a una sedimentación prácticamente cuantitativa. Para obtener el mismo nivel de sedimentación con el catalizador P25, se necesitan 3. Este resultado puede ser explicado por el efecto del pH y también por la diferencia de tamaño de los agregados de partículas del ECT-1023t y del P25.

Con el objetivo de determinar el tamaño real de los agrgados de ambos fotocatalizador en agua, se han realizado experimentos de dispersión de la luz en agua a pH natural. El material y el procedimiento experimental se han descritos en la parte de materiales y métodos de esta Tesis Doctoral.



**Figure 11:** Distribución de tamaño de P25 y ECT-1023t.

En Figura 11, se ha representado, el tamaño de partícula suspendida de ambos fotocatalizadores en función del volumen (%). A través de esta Figura, se observa claramente que el tamaño de los agregados de partículas del ECT-1023t en agua (39  $\mu\text{m}$ ) es mucho mayor que el del P25 (3  $\mu\text{m}$ ), por tanto se logra más fácilmente la sedimentación del ECT-1023t.

## 6.6 Conclusiones

- Los resultados de estos estudios muestran claramente que el fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio, el ECT-1023t, es más eficiente que el comercial P25 en la degradación de los herbicidas 2,4-D y de la bentazona en agua real a escala de Planta Piloto Solar.
- De los estudios de 2,4-D con los fotocatalizadores, se ha visto que la toxicidad aguda de los intermedios tóxicos (2,4-DCF) sobre la bioluminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri* disminuye durante la degradación fotocatalítica del 2,4-D con el fotocatalizador ECT-1023t con respecto al P25 a pH natural bajo radiación solar.
- En el caso de la bentazona, una concentración inicial de 0.1325 mM no ha mostrado ninguna toxicidad sobre las bacterias a todos los tiempos de tratamiento ensayados y los fotointermedios de la degradación del herbicida no mostraron tampoco toxicidad apreciable a la concentración de contaminante ensayada.
- Otra ventaja de usar el fotocatalizador ECT-1023t en la fotodegradación y la destoxificación de aguas contaminadas por los dos herbicidas, es su facilidad de decantarse, por tanto su recogida por separación con el agua es más fácil.
- De todas las observaciones anteriores relativas a la fotodegradación, destoxificación y mineralización de ambos contaminantes (los herbicidas 2,4-D y bentazona), en efluentes reales y a escala de Planta Piloto Solar, y así como a los posibles tratamientos de separación posteriores a la Fotocatálisis se puede decir que el fotocatalizador ECT-1023t es más eficiente que el comercial P25 y que el dopado con nitrógeno.

## 6.7 Referencias

1. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 1–15.
2. Konstantinou, K., Albanis, T.A., 2003. *Appl. Catal. B: Environ.* 42, 319–335.
3. Zhang, Y., Crittenden, J.C., Hand, D.W., Perram, D.L., 1994. *Environ. Sci. Technol.* 28, 435–442.
4. US EPA. Reregistration Eligibility Decision (RED): 2,4-D. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Document 738-R-05-002 (2005) 1-320.
5. Hildebrand, B. and Kirsch, P.. Bentazone,. Abteilung Toxicologie (1983a)
6. E. Brillas, J.C. Calpe, P.L. Cabot, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (1986) 381.
7. E.W.Stoller, L.M.Wax, L.C.Haderlie and F.W.Sliffe, *J.Agric.Food Chem* 23 (1975) 82.
8. T.Oyama, M.Takeuchi, I.Yanagisawa, T.Koike, N.Serpone and H.Hidaka, *J. Oleo Sci.*, 59 (2010) 673-680
9. J.-M Herrmann, J Disdier, P Pichat, S Malato, J Blanco, *Appl. Catal. B: Environmental*, 17 (1998) 15-23
10. T. Oyama, T. Otsu, Y. Hidano, T. Koike, N. Serpone and H. Hidaka, *Solar Energy*, 85 (2011) 938-944.
11. L.O. Conte, J. Farias, E.D. Albizzati and O.M. Alfano, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 4181
12. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
13. A.E. Cassano, O.E. Alfano, *Catal. Today* 58 (2000) 167.
14. J.M. Herrmann, *Top. Catal.* 14 (2005) 48.
15. S.Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ Manag* 92 (2011) 311-330
16. N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Sep. Purification Technol.* 58

17. M. Trillas, J. Peral and X. Domenech, *Appl. Catal. B*, 3 ( 1993) 45.
18. Terzian, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 163.
19. M. C. Lu, G. D. Roam, F. J. N. Chen, C. P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 76 (1993) 103.
20. Choi, W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* 37 (1997) 889.
21. Calza, P.; Pelizzetti, E. *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 1839.
22. A.I. Kontos, A.G. Kontos, Y.S. Raptis and P. Falaras, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2 (2008) 83-85.
23. A. Fujishima, X. Zhang D. A. Tryk. *Surface Sci. Reports* 63 (2008) 515-582.
24. D. Robert, A. Psicopo, O. Heintz, J.V. Weber, *Catal. Today* 54 (1999) 291.
25. J. Blanco, S. Malato, F.J. de las Nieves, P. Fernández, *European Patent Application EP-1-101-737-A1* (2001).

## **7 CONCLUSIONES GENERALES**



## 7 Conclusiones generales

### **Síntesis de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> por combinación de los métodos sol-gel e hidrotermal:**

- Las series HTE y HTSE no presentan diferencias significativas por lo que el período de envejecimiento previo al tratamiento hidrotermal no tiene ninguna influencia.
- La serie de muestra hidrotermal sin calcinación presenta cierta cristalinidad con una presencia de 100% de la fase anatasa y un tamaño promedio de partícula de 6.5 nm. Las muestras de la serie ECT sin posterior calcinación es amorfa. La fase rutilo aparece a la misma temperatura tanto para la serie HT como para la serie ECT ( $\geq 923$  K), pero el porcentaje de rutilo aumenta más rápidamente en la serie HT que en la serie ECT, 52 % y 11 %, para HTE-1023 y ECT-1023, respectivamente.
- Los fotocatalizadores HT tienen mayor área específica superficial que los correspondientes ECT a bajas temperaturas, hasta 873K mientras que, a mayores temperaturas, se produce una inversión. Estos resultados están de acuerdo con los tamaños promedio de partículas observados, menores para HT hasta 873K.
- Los valores del band gap de los HT y los ECT son similares en las muestras de fotocatalizadores calcinados a las temperaturas más bajas y empiezan a disminuir con la *rutilización* que se produce en las muestras calcinadas a las temperaturas más altas. Los valores del band gap descienden con el aumento de la temperatura, ligeramente más en la serie ECT.
- La serie de fotocatalizadores tratada hidrotermalmente (HT), presenta un tamaño de partícula menor que su homóloga calcinada directamente

después del proceso sol-gel (ECT) hasta 873K, invirtiéndose esta relación para las 2 temperaturas más altas estudiadas (973K y 1023K), temperaturas a partir de cuales se cree que empieza la *rutilización*. En las dos series el tamaño promedio de partícula va aumentando, observándose una morfología poliédrica con el incremento de la temperatura de calcinación.

- Los estudios FTIR ponen de relieve la presencia de la banda a  $2351\text{ cm}^{-1}$  en los fotocatalizadores HTE, características del  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie, lo que no se observa en los fotocatalizadores ECT y P25. Esta banda procede de impurezas en la superficie del fotocatalizador, resultando seguramente de la alta presión durante el tratamiento hidrotermal.
- La adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de las muestras hidrotermales calcinadas a temperaturas mayores o iguales a 923 K es lo suficientemente intensa como para no ser eliminada mediante sucesivos lavados del fotocatalizador con disoluciones de ácidos minerales fuertes.
- Con respecto a la fotoreactividad, el mejor fotocatalizador en la serie HTE es HTE-923 y en la serie ECT, el ECT-1023.
- Las concentraciones de hidroquinona generadas durante la fotodegradación del fenol son mayores a las de catecol en la serie hidrotermal. No se forma catecol en los fotocatalizadores calcinados a bajas temperaturas (773 y 873K), su aparición coincide con la *rutilización* del fotocatalizador con el aumento de la temperatura y con la aparición de la banda de  $\text{CO}_2$ .
- El máximo de concentración de catecol en estos fotocatalizadores crece con el aumento en la temperatura de calcinación. Los fotocatalizadores calcinados a temperatura más baja no fotogeneran este intermedio. Parece que está asociado a la aparición de la fase rutilo y/o a la aparición del  $\text{CO}_2$

fuertemente adsorbido. No pasa lo mismo con la hidroquinona, donde el descenso en la concentración de este intermedio al aumentar la temperatura de calcinación no es lo suficientemente significativo como para tratarlo como una inhibición.

- Comparando el fotocatalizador más eficiente de los hidrotermales (HTE-923), el más eficiente de los ECT (ECT-1023) y el fotocatalizador comercial P25, el ECT-1023 fue el más fotoactivo tanto en la fotodegradación como en la mineralización de fenol. Por tanto, a continuación en esta Tesis Doctoral, vamos a evaluar solamente la eficiencia del ECT-1023 en comparación con el comercial P25, en la degradación y en la mineralización de los herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y bentazona (Basagran) y sus intermedios a escala de laboratorio y en Planta Piloto solar con agua real.

#### **Degradación fotocatalítica del 2,4-D a escala de laboratorio bajo radiación artificial:**

- Los resultados del estudio de comparación del ECT-1023t con P25 muestran que el P25 elimina mejor el 2,4-D que el ECT-1023t a pH 3. Sin embargo, a valores de pH cercanos a los valores que se tienen en las aguas reales (entre 6 y 8), el ECT-1023t presenta una mayor eficacia a la hora de fotodegradar, mineralizar y destoxificar el 2,4-D y sus intermedios tóxicos.
- Además, el ECT-1023t elimina mucho más rápidamente al intermedio mayoritario, el 2,4-DCF, que es mucho más tóxico que el herbicida parental. Este resultado es muy interesante dado que es difícil encontrar el 2,4-D en concentraciones importantes en el medioambiente porque se biodegrada fácilmente transformándose en su intermedio principal, más persistente en el medio (es un Contaminante Orgánico Persistente, COP o su equivalente en inglés POP) y mucho más tóxico.

- Por otro lado, el ECT-1023t es un fotocatalizador que decanta más fácilmente que el comercial P25 debido al tamaño mayor de sus partículas que pueden formar agregados mayores. Una de las claves importantes de los procesos catalíticos heterogéneos líquido-sólido, donde el sólido preferentemente es el catalizador, es la separación del catalizador para poderlo reutilizar. Si se tiene un fotocatalizador fácilmente decantable es factible trabajar con condiciones de carga mayor, dada la facilidad con la que se separa del medio de reacción una vez terminado el tratamiento. Esto es precisamente lo que se puede hacer con el fotocatalizador ECT-1023t comparado con el P25.
- La adición de peróxido de hidrógeno conduce a una aceleración de la fotodegradación, de la mineralización y de la destoxificación del contaminante ensayado bajo la acción de ambos fotocatalizadores.
- Finalmente, se debe destacar que la eficiencia de un fotocatalizador no se debe medir solamente sobre la velocidad de eliminación del compuesto parental, sino también evaluando la toxicidad de las muestras finales tratadas con el objetivo de eliminar intermedios que pueden ser mucho más tóxicos que el compuesto parental.

**Degradación fotocatalítica de la bentazona a escala de laboratorio bajo radiación artificial:**

- Los estudios comparativos de la degradación de la bentazona con los fotocatalizadores P25 y ECT-1023t han mostrado claramente que el ECT-1023t es mucho más eficiente en la fotodegradación y la destoxificación de muestras de agua contaminadas por este herbicida.

- En efecto, la bentazona tiene constantes aparentes de primer orden muchos mayores con el fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio por el método sol-gel que con el fotocatalizador comercial P25, para todos los valores de pH y cargas estudiados. El valor de pH óptimo fue de 7 y la carga óptima de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para los dos fotocatalizadores.
- Aplicando el modelo de Lagmuir-Hinshelwood, para ver el efecto de la carga de contaminante, la bentazona con el ECT-1023t presenta constantes de velocidad, para este modelo, que son aproximadamente 2 veces más grandes que las obtenidas con la aplicación del mismo modelo en presencia del fotocatalizador P25.
- La optimización de los parámetros operacionales muestra que ninguno de los co-oxidantes ensayados tiene un efecto positivo sobre la fotodegradación del herbicida. No obstante, el peroxodisulfato afecta positivamente los fotointermedios de degradación de la bentazona.
- De los 3 intermedios formados en los primeros instantes de la fotodegradación de la bentazona, ellos formados a través de la hidroxilación de anillo aromático en presencia de ECT-1023t son, en términos de señales, más altas en el medio reacción. Al contrario de lo que sucede con el ECT-1023t, la hidroxilación del grupo isopropílico de la bentazona suele ser la vía preferente para el fotocatalizador comercial P25. Se ha puesto un mecanismo global para el proceso de fotodegradación y mineralización que es coherente con las observaciones experimentales. En cuanto a la presencia de sales en el medio fotocatalítico, no se han detectado experimentalmente cambios apreciables en la fotodegradación y la mineralización del herbicida.

- Finalmente, se debe destacar que el herbicida bentazona y sus productos de fotodegradación son mucho más tóxicos sobre los organismos marinos *Vibrio fischeri* que sobre los macrófitos como las lentejas de agua *Lemna minor*. Sin embargo, los ensayos de toxicidad sobre *Vibrio fischeri* muestran que el fotocatalizador sintetizado en laboratorio, ECT-1023t, destoxifica mejor que el comercial P25 a las concentraciones iniciales probadas.

### **Degradación fotocatalítica del 2,4-D y de la bentazona en agua real a escala de Planta Piloto Solar:**

- Los resultados de estos estudios muestran claramente que el fotocatalizador sintetizado en nuestro laboratorio, el ECT-1023t, es más eficiente que el comercial P25 en la degradación de los herbicidas 2,4-D y de la bentazona en agua real a escala de Planta Piloto Solar.
- De los estudios de 2,4-D con los fotocatalizadores, se ha visto que la toxicidad aguda de los intermedios tóxicos (2,4-DCF) sobre la bioluminiscencia de las bacterias *Vibrio fischeri* disminuye durante la degradación fotocatalítica del 2,4-D con el fotocatalizador ECT-1023t con respecto al P25 a pH natural bajo radiación solar.
- En el caso de la bentazona, una concentración inicial de 0.1325 mM no ha mostrado ninguna toxicidad sobre las bacterias a todos los tiempos de tratamiento ensayados y los fotointermedios de la degradación del herbicida no mostraron tampoco toxicidad apreciable a la concentración de contaminante ensayada.
- Otra ventaja de usar el fotocatalizador ECT-1023t en la fotodegradación y la destoxificación de aguas contaminadas por los dos herbicidas, es su facilidad de decantarse, por tanto su recogida por separación con el agua es más fácil.

- De todas las observaciones anteriores relativas a la fotodegradación, destoxificación y mineralización de ambos contaminantes (los herbicidas 2,4-D y bentazona), en efluentes reales y a escala de Planta Piloto Solar, y así como a los posibles tratamientos de separación posteriores a la Fotocatálisis se puede decir que el fotocatalizador ECT-1023t es más eficiente que el comercial P25 y que el dopado con nitrógeno.



## **8 ANEXO. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS**



## 8 Anexo. Contribuciones científicas

Los resultados de este Trabajo de Tesis Doctoral se recogen en los siguientes artículos:

**Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol–gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies**, E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J.Pérez-Peña, Appl.Catal. B: Environ. 125 (2012) 28-34.

**Synthesis of highly photoactive TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications**, C. Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, I. Seck, D. Zerbani, D. Portillo, J. Perez-Peña, Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 383-389.

**Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: operational parameters optimization and toxicity studies**, E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña, Chemical Engineering Journal 203 (2012) 52-62.

**Solar photocatalytical removal of herbicides by using sol-gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: operational parameters optimization and toxicity studies** (Enviado a Solar Energy), E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, M.J. Hernandez-Rodriguez, D. Portillo, O.M. González-Díaz, J. Pérez-Peña.

y han dado lugar a las siguientes poster en congresos internacionales:

**Highly photoactive nanocatalysts based on TiO<sub>2</sub> for heterogeneous photocatalytic technology**, C. Fernández Rodríguez, J. M. Doña Rodríguez, O. M. González Díaz, E. I. Seck, D. Zerbani and D.Portillo, Nano and Water 2011, IWA Specialist Conference on Applications of Nanotechnology in the Water Sector, 15th - 18th May, 2011, Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland.

**Removal of herbicide 2,4-D from water by using synthesized and commercial TiO<sub>2</sub>: optimization, kinetics and toxicity studies**, E.I.Seck., C.Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, O. González Díaz and J. Pérez-Peña, Nano and Water 2011, IWA Specialist Conference on Applications of Nanotechnology in the Water Sector, 15th - 18th May, 2011, Centro Stefano Franscini, Ascona, Switzerland.

**Removal of the herbicide Bentazon by nanocrystalline sol-gel TiO<sub>2</sub> under UV light: operational parameters and toxicity studies**, E.I.Seck, C.Fernández-Rodríguez, J.M. Doña-Rodríguez, O. González Díaz and J. Pérez-Peña, AOP6 - 6th IWA-Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment May 7-9 May 2012, Goslar, Germany.

**Synthesis of highly photoactive TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications**, C.Fernández Rodríguez, J.M.Doña Rodríguez, O.González Díaz, E.I.Seck, D.Zerbani and D.Portillo, AOP6 - 6th IWA-Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment May 7-9 May 2012, Goslar, Germany.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)

# Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies

E.I. Seck\*, J.M. Doña-Rodríguez\*, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña

Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 February 2012

Received in revised form 13 May 2012

Accepted 18 May 2012

Available online xxx

## Keywords:

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

Photocatalysis

ECT-1023t

*Vibrio fischeri*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

FTIR

## ABSTRACT

A comparative study of the photoefficiency of two different TiO<sub>2</sub> catalysts in the elimination, mineralization and detoxification of waters containing herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and toxic intermediates was performed at laboratory scale. Commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa (Evonik) P25) and TiO<sub>2</sub> synthesized by citrate sol-gel method (ECT-1023t) were selected as photocatalysts. Adsorption studies, kinetic analysis and an analysis of the effect of adding oxidizing agents (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) were carried out for both catalysts. The toxic effect of photocatalytic treatment at different reaction times was determined by marine bacteria *Vibrio fischeri* bioassay. The toxic effect on this organism of the main degradation intermediate 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) was higher than for the initial herbicide. The optimal operational variables to eliminate the herbicide and toxic intermediates were established for both catalysts. The most effective removal of 2,4-D and toxic intermediate 2,4-DCP was achieved using ECT-1023t as catalyst at pH 3 and pH 5. The inhibitory effect on *V. fischeri* growth in water containing 2,4-D after 2 h of photocatalytic treatment was negligible when using ECT-1023t as catalyst. Longer times were necessary to obtain similar results when using P25 as catalyst. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> significantly enhanced the degradation and mineralization rate, with different optimal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations for the tested catalysts. When using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent, toxicity on *V. fischeri* was eliminated before 1 h of photodegradation treatment with both photocatalysts.

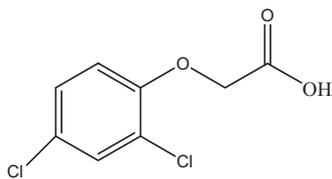
© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The availability of clean water is of particular importance for developing countries in both rural villages and rapidly growing metropolitan areas which commonly lack adequate infrastructure for water and wastewater treatment. The agricultural chemical 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is extensively used for the control of dicotyledonous weeds in cereal crops [1,2]. It has been used for weed control on wheat, barley, oats, rye, rice, maize and sorghum. 2,4-D is considered to be potentially dangerous to both animals and humans and is a well-known endocrine disruptor [3]. Its biodegradability is extremely low and it has been detected as a major contaminant in effluents from both subterranean and superficial waters [4,5]. Though this compound has been banned in most developed countries, it is unfortunately still the most widely used herbicide in West Africa, especially in Senegal where agriculture amounts to approximately 20% of the gross domestic product

(GDP). Photocatalysis, a process based on absorption of energy (visible or UV light) by a solid (a semiconductor), is a promising method for the elimination of organic pollutants in water [6,7]. The photocatalytic properties of the semiconductors are based on their electronic structure which is characterized by a filled valence band and an empty conduction band. When they are illuminated with energy greater than their band gap energy,  $E_g$ , electrons are promoted from the valence band to the conduction band leaving a hole and pairs ( $e^-/h^+$ ) are produced. These species can recombine in the bulk of the semiconductor and dissipate the input energy as heat, or they can migrate to the surface of the semiconductor's particles and react with adsorbed electron donors or electron acceptors. The photogenerated holes act as powerful oxidants and the electrons as powerful reducing agents and initiate a wide range of chemical redox reactions, which can lead to partial or total destruction of a great variety of organic pollutants [8]. This technology displays certain advantages over other processes, but it is limited to low concentrations of pollutants. Titanium dioxide is the most commonly used photocatalyst due to its high photoactivity, non-toxic nature, large band-gap and stability [9]. Among the various kinds of TiO<sub>2</sub> that are commercially available, Degussa (Evonik) P25 is routinely used as a benchmarking material due to its satisfactory activity

\* Corresponding authors. Tel.: +34 928457301; fax: +34 928457397.  
E-mail addresses: [seck36@yahoo.fr](mailto:seck36@yahoo.fr) (E.I. Seck), [jdona@dqui.ulpgc.es](mailto:jdona@dqui.ulpgc.es) (J.M. Doña-Rodríguez).



**Scheme 1.** Chemical structure of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

for most organic contaminants. However, P25 has certain limitations for up-scaling applications due to slow settling at optimal pH values of photocatalytic performance and its moderate photoactivity for the removal of toxic phenolic compounds. In a previous study, the synthesis of a highly photoactive  $\text{TiO}_2$  (ECT-1023t) to remove phenolic compounds from water was successfully achieved by our group [10]. This material was synthesized by sol-gel hydrolysis precipitation of titanium butoxide. Subsequently, amorphous sample from the sol-gel process was sieved and calcined at 1023 K. High anatase-rutile ratio  $\text{TiO}_2$  particles with larger average particle size than P25 were obtained by this method. Several studies have demonstrated that the most efficient  $\text{TiO}_2$  photocatalysts in the degradation of phenol are those with large particle size, high crystallinity and high anatase phase content [11,12]. The increased photoefficiency of ECT-1023t sample on phenol removal can be attributed to the highest rate of OH radical formation on anatase particles calcined at high temperature [13].

The aim behind this work is to compare the photocatalytic degradation and mineralization of 2,4-D and toxic phenolic intermediates using Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t in order to test the photoefficiency of the novel home-made catalyst with other types of pollutants. Special attention was given to analyze the efficiency of both photocatalysts in eliminating the toxicity of water containing the herbicide and toxic intermediates. With this in mind, a bacterial assay was carried out based on the bioluminescence reduction of the marine bacterium *Vibrio fischeri*, using a Microtox analyser.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

Analytical reagent grade 2,4-D (see Scheme 1) with 97% purity was obtained from Aldrich. Titanium dioxide (Degussa (Evonik) P25) was predominantly anatase (80% anatase and 20% rutile) with a surface area of  $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a 3.18 eV band gap and an average particle size of 27 nm. The  $\text{TiO}_2$  ECT-1023t (89–94% anatase and 11–6% rutile, with surface area  $18.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a 2.97 eV band gap and average particle size 71 nm) was prepared by sol gel method and calcined at 1023 K. The synthesis and characterization of this photocatalyst were reported in a previous paper [10]. The real particle size distribution of each suspension, measured under experimental conditions using dynamic light scattering technique, showed a particle size of  $3 \mu\text{m}$  and  $39 \mu\text{m}$  for P25 and ECT-1023t, respectively (Fig. 9).

### 2.2. Irradiation and adsorption experiments

All irradiation experiments were carried out in a Pyrex cylindrical reactor of  $250 \text{ cm}^3$ . Chemisorption of organic compounds on the catalyst surface was favored by stirring and air-bubbling ( $400 \text{ mL/min}$ ) at room temperature for 30 min in the dark before UV light exposure. A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) ( $9 \text{ mW/cm}^2$ ) was

used as light source. Prior to photocatalytic experiments, an adsorption study of 2,4-D on the catalyst surface was carried out in the dark by mixing aqueous solution of a fixed concentration of 2,4-D with  $1 \text{ g L}^{-1}$  of catalyst. The mixture containing 2,4-D and  $\text{TiO}_2$  powder was continuously stirred. Aliquots were withdrawn at 1 h and the change in 2,4-D concentration was measured. The extent of equilibrium adsorption was determined from the decrease in 2,4-D concentration.

### 2.3. Product analysis

Samples were withdrawn from the reactor during the degradation experiments at different reaction times and filtered through a  $0.45 \mu\text{m}$  pore size membrane PTFE filter. The 2,4-D concentration in solution was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). A Varian Chromatograph equipped with a DAD (diode array detector) was used. The wavelength was established at 214 nm. The remaining concentrations of the compounds at different reaction times were measured using a Supelco Discovery C18 column ( $25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm ID}$ , particle size of  $5 \mu\text{m}$ ), with mobile phase consisting of 70% methanol and 30% phosphoric acid buffer at pH 2.3.  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was monitored by HPLC at 210 nm with 20% acetonitrile and 80% water as mobile phase. The extent of mineralization was determined using a total organic carbon (TOC) analyzer (TOC-VCSH, Shimadzu). A Dionex ion chromatograph was used to determine chloride concentrations.

For the Fourier transform infrared (FTIR) experiments, a spectrophotometer model RS/1 (UNI-CAM) was used for FTIR spectra. Intervals of  $4000\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ , a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  and forward-reverse moving mirror speeds of 10 and 6.2 kHz, respectively, were used. These analyses were performed by placing films of the catalysts between two  $\text{CaF}_2$  windows. In 2,4-D interaction studies, the catalysts (P25 and ECT-1023t, respectively) remained in contact with the solution of 2,4-D at pH 3 during 24 h. After this, the catalyst was then filtered and the water evaporated at room temperature.

### 2.4. Toxicity analysis

#### 2.4.1. *Vibrio fischeri* bioassay

The toxicity of the initial 2,4-D solution and of several irradiated samples, collected at different time intervals from the slurry system, was examined by a Microtox chronic toxicity test. This test uses the marine bioluminescent bacteria, *V. fischeri*, as test organism. Freeze-dried bacteria, reconstitution solution, diluent (2% NaCl) and an adjustment solution (non-toxic 20% sodium chloride) were obtained from Aboatox. Samples were analyzed by the Microtox<sup>®</sup> bioassay according to the screening procedure. Briefly, three aliquots of each sample were tested in medium containing 2% NaCl and luminescence was recorded after 15 min of incubation at  $15^\circ\text{C}$ . The inhibition of the luminescence, compared to a toxic-free control (negative control) gives the percentage of inhibition.

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Adsorption studies using the Freundlich isotherm model

A comparative adsorption study of 2,4-D onto Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) was performed at different initial 2,4-D concentrations from 0.1 to 1 mM for 1 h.

The Freundlich isotherm [14] Eq. (1) is an empirical equation employed to describe heterogeneous systems:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1)$$

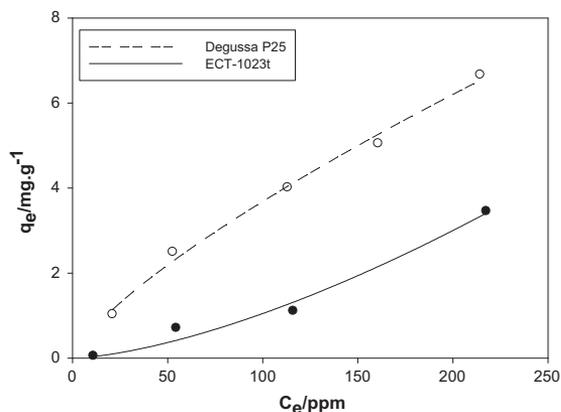
**Table 1**  
Freundlich adsorption isotherm parameters for 2,4-D on Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t (1 g L<sup>-1</sup>, pH 3).

	Degussa P25	ECT-1023t
$K_F$ (ppm <sup>-1</sup> )	0.1160	0.0010
$n$	1.3314	0.6596
$R^2$	0.9913	0.9805

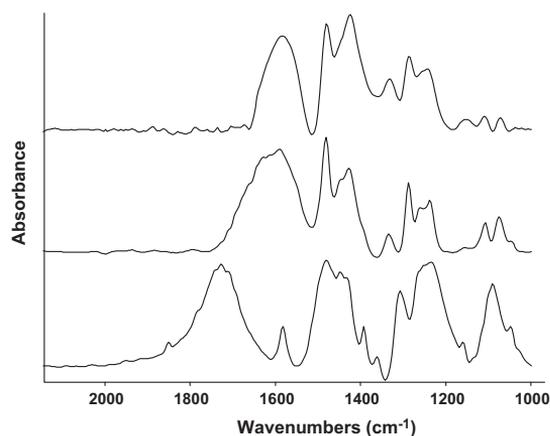
where  $K_F$  and  $n$  are constants, with  $K_F$  being the adsorption capacity of the sorbent and  $n$  indicating how favorable the adsorption process is. Values of  $n > 1$  represent favorable adsorption condition [15,16]. Values of  $K_F$  and  $n$  for both photocatalysts were calculated from the intercept and slope of the experimental data (Fig. 1) fitted to Eq. (1) and listed in Table 1. Favorable adsorption was observed when using P25 as photocatalyst ( $n = 1.3314$ ,  $R^2 > 0.99$ ) though this was not the case for ECT-1023t ( $n = 0.6596$ ,  $R^2 = 0.9805$ ).

### 3.2. FTIR studies

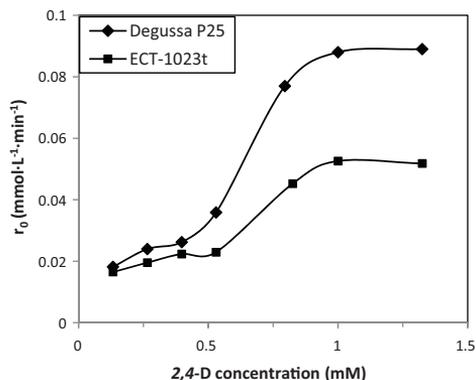
The FTIR spectra of P25 and ECT-1023t after equilibrium adsorption with 2,4-D in the dark at pH 3 (pH of optimal adsorption) were compared with the pure 2,4-D. As can be seen in Fig. 2, the FTIR



**Fig. 1.** Freundlich isotherm adsorption of 2,4-D on Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t (1 g L<sup>-1</sup>, pH 3).



**Fig. 2.** FTIR spectra from interaction of 2,4-D with the two catalysts at pH 3. Reference spectrum 2,4-D.



**Fig. 3.** Initial rate of degradation vs. initial concentration of 2,4-D for the two catalysts at pH 3.

spectra of 2,4-D shows the characteristic C=O band of carboxylic acid groups at 1700 cm<sup>-1</sup>. The two aromatic C=C bands of the benzene ring are observed as a very weak band at 1583 cm<sup>-1</sup> and a more intense band at 1481 cm<sup>-1</sup>. The CH<sub>2</sub> band can be observed at 1448 cm<sup>-1</sup> and the C–O band of the carboxylic functional group at 1240 cm<sup>-1</sup>. Two different bands associated with the R–O–CH<sub>2</sub> (where R is the phenyl group) can be observed at 1100 cm<sup>-1</sup> and 1308 cm<sup>-1</sup>. FTIR spectra of adsorbed 2,4-D on P25 and ECT-1023t revealed the total absence of the characteristic band of the acid (1700 cm<sup>-1</sup>) and the appearance of bands corresponding to the carboxylate anion, COO<sup>-</sup>, at 1590 cm<sup>-1</sup> and 1430 cm<sup>-1</sup> (in the case of P25 it seems that two different types of carboxylates appeared, one at 1590 cm<sup>-1</sup>, as occurred with ECT-1023t, and another at 1618 cm<sup>-1</sup>). The disappearance of the R–O–CH<sub>2</sub> bands in the case of both catalysts can also be observed.

The interaction between 2,4-D with P25 and ECT-1023t confirmed that its adsorption on both catalysts at pH 3 occurred essentially through carboxylate anion formation and the weakening or breaking of R–O–CH<sub>2</sub> bands. These results confirmed that the mechanism of the oxidation of 2,4-D via holes and to a lesser extent OH radicals (leading to the formation of the main intermediate, the 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) [2].

The greater adsorption of 2,4-D on P25 (surface area 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) at pH 3 in comparison to ECT-1023t (surface area 18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) can be explained in terms of the difference in surface area.

### 3.3. Effect of initial 2,4-D concentration

A comparative effect of initial 2,4-D concentration on the initial degradation rate at pH 3 was studied from 0.1325 to 1.325 mM using Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t as catalyst (1 g L<sup>-1</sup>). The results can be seen in Fig. 3. It can be seen that the degradation rate increases with initial concentration of 2,4-D up to 1 mM (more rapidly with Degussa (Evonik) P25 than with ECT-1023t), following a pseudo-first-order kinetic, whereas for concentrations >1 mM the reaction rate is maximum and follows an apparent zero order kinetic. The initial degradation rate is 0.088 mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> and 0.053 mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> for P25 and ECT-1023t, respectively. This double behavior is in accordance with the Langmuir–Hinshelwood mechanism. Considering this behavior, it can be suggested that the ECT-1023t saturation rate is reached faster than is the case for Degussa (Evonik) P25, probably due to the difference in surface area between the two catalysts (52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t, respectively).

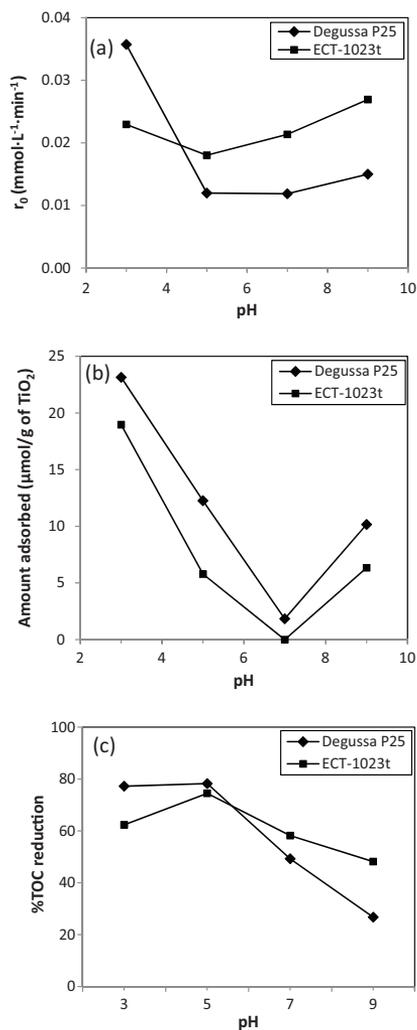


Fig. 4. (a) Initial rate of degradation of 2,4-D vs. pH. (b) Moles of 2,4-D adsorbed onto the two catalysts. (c) Percentage of TOC reduction vs. pH for the two catalysts.

### 3.4. Operational parameters

#### 3.4.1. pH effect

The photocatalytic degradation of 2,4-D with Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t at different reaction pH values between 3 and 9 was studied. In Fig. 4a, the initial rate of 2,4-D photodegradation ( $r_0$ ) with both photocatalysts as a function of reaction pH value is depicted. A gradual decrease of  $r_0$  with increasing pH value occurs with P25, while with ECT-1023t a different behavior is noticed: an almost constant value of  $r_0$  with increasing pH value. However, from dark adsorption data (Fig. 4b) a decrease is observed for both photocatalysts of the mass of 2,4-D adsorbed with increasing initial pH value from 3 to 7 and then a slight increase from 7 to 9. However, the degree of adsorption of 2,4-D on P25 is slightly more important than in the case of ECT-1023t particles due probably to its high surface area compared to the home made catalyst. It seems that above a value of  $\text{pH} > \text{pK}_a$  of 2,4-D ( $\text{pK}_a = 2.9$ ) [17] dark adsorption decreases. This trend agrees with the pH effects upon

Table 2

Initial rates ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) of photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol 0.53 mM at pH 3 and 5, for Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t suspensions.

	pH 3	pH 5
$r_0$ (Degussa P25)	0.0101	0.0128
$r_0$ (ECT-1023t)	0.0208	0.0238

acid–base equilibrium on the catalyst surface and species in solution. Such equilibrium leads to a lack of positive surface charges on the catalyst and an increase of negatively charged species concentration in solution with increasing pH, enlarging the electrostatic repulsion between acidic substrates and  $\text{TiO}_2$  surface. From these observations, it seems clear that in order to degrade 2,4-D with P25 a previous adsorption step must occur, which is not necessary with ECT-1023t. For this reason, the formation rate of mobile hydroxyl radicals seem to more higher on ECT-1023t than on P25. TOC reduction (Fig. 4c) is more important at pH 5 and similar for both catalysts because the main photodegraded intermediate of 2,4-D (2,4-DCP) is photodegraded faster at pH 5 than at pH 3, as can be seen in Table 2 [18]. However, from an economic point of view, at natural pH of real waters (pH 6–8) without any additives, the ECT-1023t would seem to perform better than P25 in terms of both degradation and mineralization of 2,4-D.

#### 3.4.2. Catalyst amount

The reaction rate as a function of the amount of catalyst is an important operational parameter for up-scaling the photocatalytic treatment [19,20]. The influence of the photocatalyst concentration on the degradation kinetics and mineralization of 2,4-D was investigated by varying from 0.5 to  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  the concentrations of Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t, respectively. It can be seen from Fig. 5 that when using P25 the addition of catalyst markedly improves the initial rate of degradation and mineralization of the 2,4-D. However, the effect of increasing the concentrations above

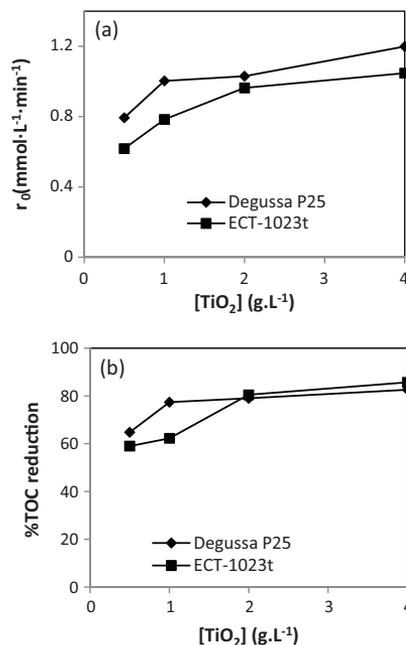


Fig. 5. (a) Initial degradation rate of 2,4-D vs. catalyst loading ( $0.5\text{--}4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 3). (b) Percentage of TOC reduction vs. catalyst loading ( $0.5\text{--}4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 3).

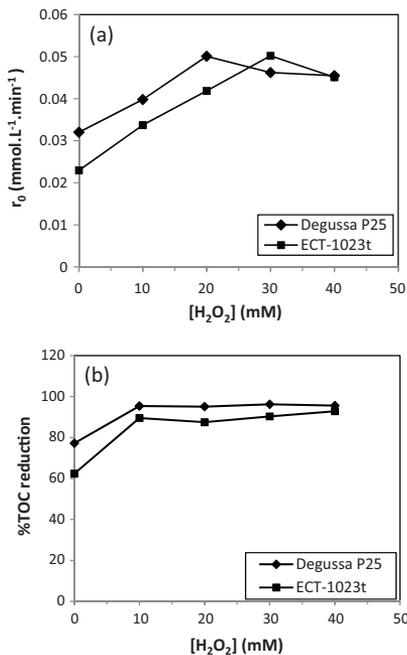


Fig. 6. (a) Initial degradation rate of 2,4-D vs.  $H_2O_2$  concentration at pH 3. (b) Percentage of TOC reduction vs.  $H_2O_2$  concentration at pH 3.

$1\text{ g L}^{-1}$  was negligible. A similar trend was reported for the photocatalytic degradation of phenoxy acetic acid (PAA) with P25, UV100 and PC500 [21]. The same behavior is observed with ECT-1023t, although  $2\text{ g L}^{-1}$  of catalyst was required to attain the same initial rate of degradation and exceed the percentage of mineralization achieved when using P25 as catalyst. The surface area of P25 and ECT-1023t was  $52\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  and  $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , respectively. Hence, if surface area is considered, the efficiency of ECT-1023t for the removal of 2,4-D and photogenerated intermediates was higher than P25 at all catalyst loading tested

### 3.5. Effect of adding oxidizing agents

#### 3.5.1. Effect of adding $H_2O_2$

Addition of  $H_2O_2$  to  $TiO_2$  suspensions is a well-known procedure and in many cases leads to an increase in the rate of photocatalytic oxidation [22,23]. Its beneficial effect can be explained by a prevention of electron/hole recombination and additional  $\bullet OH$  production. The inhibition effect could be explained by  $TiO_2$  surface modification by  $H_2O_2$  adsorption, scavenging photogenerated holes and reacting with hydroxyl radicals. The optimum concentration of  $H_2O_2$  depends on the type of catalyst and also on the type and concentration of the tested pollutants. In order to investigate the effect of  $H_2O_2$  addition, experiments were conducted by varying the initial  $H_2O_2$  concentration in the range 10–40 mM.

From Fig. 6a, it can be observed that the addition of  $H_2O_2$  improves the photocatalytic degradation of 2,4-D when using both suspended catalysts. For instance, maximum initial photodegradation rate of 2,4-D was  $0.05\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$  in the presence of 20 mM  $H_2O_2$  and  $0.032\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$  without  $H_2O_2$  when using P25 as photocatalyst. The same photodegradation rate was achieved with ECT-1023t when adding 30 mM of  $H_2O_2$ .

TOC reduction was considerably enhanced in the presence of  $H_2O_2$ . The maximum value for both catalysts was attained with the

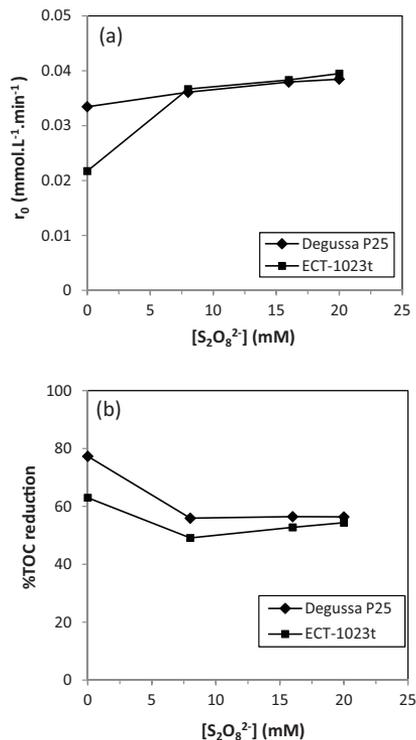


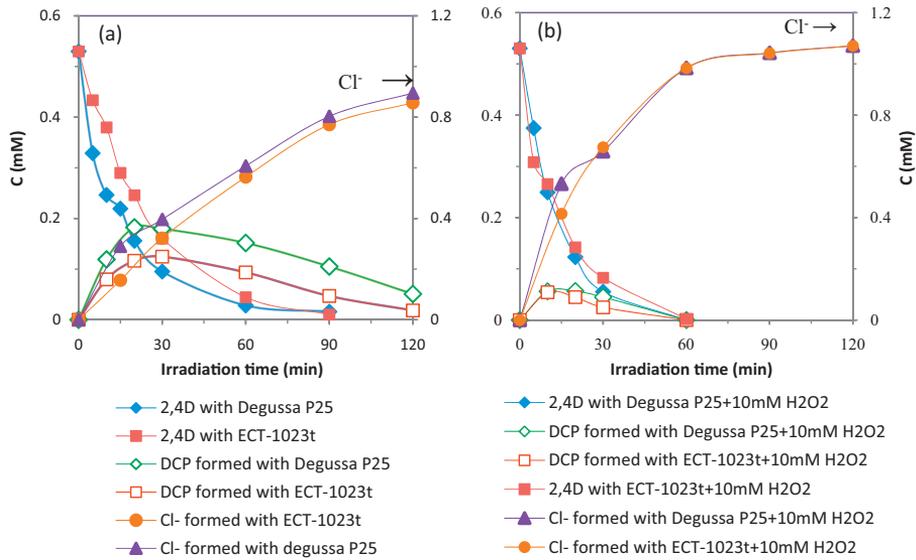
Fig. 7. (a) Initial degradation rate of 2,4-D vs.  $S_2O_8^{2-}$  concentration at pH 3. (b) Percentage of TOC reduction vs.  $S_2O_8^{2-}$  concentration at pH 3.

addition of only 10 mM of  $H_2O_2$  (Fig. 6b). TOC reduction for P25 after 2 h was 95.4% and 77.2% with and without  $H_2O_2$ , respectively. In the case of ECT-1023t, the respective figures with and without  $H_2O_2$  were 89.54% and 62.37%. This result for both catalysts can be explained by the fact that addition of  $H_2O_2$  considerably improves the photodegradation rate of the main intermediate 2,4-DCP, as can be seen in Fig. 6a and b.

When the synthetic solution was irradiated in the presence of  $H_2O_2$  without catalyst, 2,4-D degradation and mineralization were negligible. The same experiment was repeated in the dark and resulted in negligible 2,4-D degradation and mineralization.

#### 3.5.2. Effect of adding $S_2O_8^{2-}$

Peroxodisulfate can be a beneficial oxidizing agent in photocatalytic detoxification [24,25] because  $SO_4^{\bullet -}$  ( $E = 2.6\text{ eV}$ ) are formed from the oxidant compound by reaction with the photogenerated semiconductor electrons (Eq. (2)). However, the initial photodegradation rate of compounds might decrease due to  $SO_4^{2-}$  adsorption onto  $TiO_2$  surface [26,27]. The effect of  $S_2O_8^{2-}$  addition was studied by varying the initial concentration from 8 to 20 mM in the presence of the two catalysts (Fig. 7a). The addition of peroxodisulfate improved slightly the 2,4-D removal from water using ECT-1023t as catalysts. However, no significant differences in the improvement of the 2,4-D photodegradation rate were obtained when using P25. The same experiment was repeated in the dark showing negligible 2,4-D degradation. TOC reduction (Fig. 7b) was not affected by the addition, with only a slight decrease observed as a result of the inhibitory effect of the peroxodisulfate on the degradation of the main intermediate. A competitive adsorption between the 2,4-D and the  $SO_4^{2-}$  anions and between the 2,4-D intermediates and



**Fig. 8.** (a) Time-course of 2,4-D, chloride ions and 2,4-DCP formed without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the two catalysts. (b) Time-course of 2,4-D, chloride ions and 2,4-DCP formed with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the two catalysts at pH 3.

the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, where the ions should modify the superficial properties of TiO<sub>2</sub> can be envisaged to explain these behaviors.



### 3.6. Evolution of chloride ions and 2,4-DCP formed during photocatalytic degradation of 2,4-D with Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t

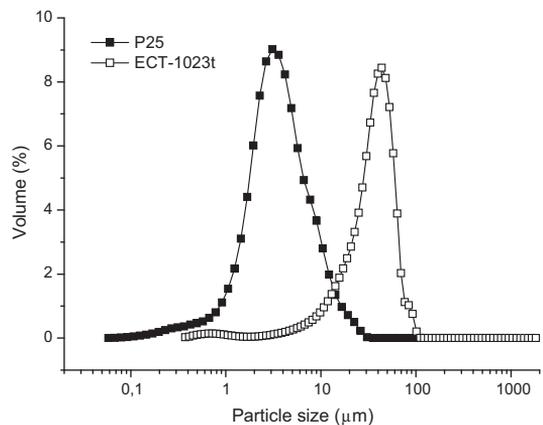
The main intermediate identified by HPLC with both photocatalysts was 2,4-DCP which is more toxic than the parent 2,4-D. The elimination of 2,4-DCP was more rapid when using ECT-1023t than when using P25 at pH 3 and pH 5 (Table 2). The formation of this intermediate can be explained by considering the attack of an <sup>•</sup>OH radical on the alkyl chain of the molecule [2]. Without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, chloride ions in solution attained a concentration value of 31.78 ppm with P25 and 30.4 ppm with ECT-1023t after 2 h of irradiation, which is 86% of the initial chlorine as 2,4-D for P25 and 83% for ECT-1023t (Fig. 8a). Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the stoichiometric concentration of chloride in solution was attained before 1 h of degradation with both photocatalysts, with the main intermediate 2,4-DCP being completely removed in the same time period (Fig. 8b).

### 3.7. Microtox bioassay toxicity on *Vibrio fischeri*

An important photocatalytic process parameter is the evolution of toxicity. The acute bioluminescence inhibition assay using the marine bacterium *V. fischeri* as the test organism is a widely used short-term toxicity test. We chose the standardized method to compare the detoxification process using Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t.

Table 3 shows the results of the toxicity assays of different reaction times by using 1 gL<sup>-1</sup> of catalyst at pH 3 and pH 5. It was observed that the inhibitory effect of samples on bacteria bioluminescence increased after 1 h of treatment. This effect is due to the appearance of intermediates such as 2,4-DCP, which is

considerably more toxic than the parental pesticide. However, toxicity began to decrease after 2 h until its full elimination after 3–4 h. Interestingly, photocatalytic treatment when using ECT-1023t as catalyst resulted in faster detoxification than the commercial catalyst at pH 3, with the difference in the detoxification rate for the two catalysts rising even higher at pH 5. This is an indicator of the higher degradation rate of the toxic intermediates when using ECT-1023t (Table 2). It should also be mentioned that when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was used as oxidizing agent, toxicity was eliminated before 1 h of photodegradation for both catalysts because of the faster elimination of 2,4-DCP in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Toxicity evolution correlates perfectly with dichlorophenol elimination. The intermediates formed during the oxidation of 2,4-DCP are less toxic than the parental compound [28].



**Fig. 9.** Particle size distribution of P25 and ECT-1023t.

**Table 3**

Changes in the % of inhibition of bioluminescence of *Vibrio fischeri* at different irradiation times when using Degussa (Evonik) P25 and ECT-1023t ( $C_0 = 0.53 \text{ mM}$  catalyst amount  $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

Sample	Degussa P25, pH 3	ECT-1023t, pH 3	Degussa P25, pH 5	ECT-1023t, pH 5	Degussa P25 + 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3	ECT-1023t + 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3	Degussa P25 + 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 5	ECT-1023t + 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 5
0 min	53.75	48.21	53.75	53.75	53.75	53.75	53.75	53.75
60 min	98.46	99.90	86.32	99.70	OFF curve	OFF curve	52.99 (15 min)	45.47 (15 min)
120 min	93.02	99.59	42.94	20.82	OFF curve	OFF curve	52.77 (30 min)	36.19 (30 min)
180 min	1.291	OFF curve	9.175	OFF curve	OFF curve	OFF curve	2.332 (45 min)	OFF curve (45 min)
240 min	OFF curve	OFF curve	OFF curve	OFF curve	OFF curve	OFF curve	OFF curve (60 min)	OFF curve (60 min)

#### 4. Conclusion

It can be concluded from the results of the present study that the use of the homemade  $\text{TiO}_2$  degraded the 2,4-D herbicide and its toxic intermediates more efficiently than the Degussa (Evonik) P25 at pH values of fresh water (from 5 to 9). Indeed, ECT1023t eliminated more rapidly the main intermediate of this herbicide which is much more toxic than the parental pesticide. This result is very interesting since it is very difficult to find 2,4-D in appreciable concentrations in the environment as it naturally degrades to the more recalcitrant and more toxic 2,4-DCP. Another beneficial parameter from the use of ECT-1023t is that because this catalyst sediments more easily and faster than P25 because of its big aggregates in comparison with P25 (Fig. 9). For this reason it is relatively easy to recover after treatment and can therefore be used in higher concentrations. Addition of the environmentally friendly oxidizing agent, hydrogen peroxide, led to rapid elimination of the 2,4-DCP. Toxicity was thus eliminated in a very short time. In conclusion, this study highlights that assessment of the photocatalytic efficiency of novel catalysts should include not only measurement of the degradation rate of specific substrates, but also evaluation of the toxic remediation of the treatment.

#### Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (grant agreement no. 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2008-05961-C02-02 and the Spanish Ministry of Foreign Affairs and Cooperation for their financial support to Mr. E.I. Seck.

#### References

- [1] "Catalogo Oficial de Plaguicidas 2004 de la Comision Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Toxicas (CICOPAFEST)", Mexico, 2004.

- [2] M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, Applied Catalysis B: Environmental 5 (1995) 377.
- [3] T. Colborn, F.S. Vom Saal, A.M. Soto, Environmental Impact Assessment Review 14 (1993) 469–489.
- [4] E. Brillas, J.C. Calpe, P.L. Cabot, Applied Catalysis B: Environmental 46 (1986) 381.
- [5] D.G. Hoover, G.E. Borgonov, S.H. Jones, M. Alexander, Applied and Environment Microbiology 51 (1986) 226.
- [6] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical Reviews 93 (1993) 341–357.
- [7] A. Fujishima, T.N. Roa, D.A. Tryk, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review 1 (2000) 1–21.
- [8] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chemical Reviews 95 (1995) 69–96.
- [9] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12.
- [10] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, Applied Catalysis B: Environmental 100 (1–2) (2010) 346–354.
- [11] A.G. Agrios, Pierre Pichat, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006) 130–135.
- [12] J. Ryu, W.Y. Choi, Environmental Science and Technology 42 (2008) 294–300.
- [13] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 163–168.
- [14] H. Freundlich, Zeitschrift für Physikalische Chemie 57 (1906) 384–470.
- [15] R.E. Treybal, Mass Transfer Operations, second ed., McGraw Hill, New York, 1968.
- [16] Y.S. Ho, G. McKay, Chemical Engineering Journal 70 (1998) 115–124.
- [17] A.J. Cessna, R. Grover, Journal of Agricultural and Food Chemistry 26 (1978) 289.
- [18] M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, Applied Catalysis B 3 (1993) 45.
- [19] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Environmental Science and Technology 25 (1991) 494.
- [20] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar Energy Materials and Solar Cells 77 (2003).
- [21] H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneera, D. Bahnemann, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 264 (2007) 66–72.
- [22] S. Malato, J. Blanco, M. Maldonado, P. Fernández-Ibanez, A. Campos, Applied Catalysis B: Environmental 28 (2000) 163–174.
- [23] I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003) 345–355.
- [24] S. Malato, P. Fernández-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catalysis Today 147 (2009) 1–59.
- [25] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, Water Science and Technology 40 (4–5) (1999) 123.
- [26] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.M. Herrmann, International Journal of Photoenergy 7 (2005) 1–9.
- [27] R.A. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, V.H. Selzer, L.L. Sutter, S.R. Salman, Journal of Environment Engineering 125 (1999) 77–85.
- [28] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Water Research 31 (1997) 1728–1732.





## Synthesis of highly photoactive TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications

C. Fernández-Rodríguez<sup>a,\*</sup>, J.M. Doña-Rodríguez<sup>a</sup>, O. González-Díaz<sup>a</sup>, I. Seck<sup>a</sup>, D. Zerbani<sup>a</sup>, D. Portillo<sup>b</sup>, J. Perez-Peña<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafiira, 35017 Las Palmas, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidad de Zulia, Venezuela

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 October 2011

Received in revised form 20 April 2012

Accepted 27 April 2012

Available online 4 May 2012

#### Keywords:

Sol-gel synthesis

Pt/TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>

Specific-substrate photoactivity

### ABSTRACT

The relative activity of TiO<sub>2</sub> photocatalysts depends to a large extent on the type of test substrate. With this in mind, phenol, formic acid, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were selected as test substrates due to their different degradation mechanisms. In this work, the aim behind the synthesis and subsequent surface modification of the nanocatalysts was to obtain the most efficient material for removing these test substrates from water. A series of nanocatalysts with different average particle size, specific surface area and anatase phase content were synthesized by sol-gel method followed by calcinations at different annealing temperatures or hydrothermal treatment. Subsequently, platinumization of certain samples was carried out using a photodeposition method. The most efficient catalyst for phenol photodegradation was found to be that with the largest average particle size as well as the highest anatase phase ratio. The photodeposition of platinum on this sample had detrimental effects on phenol photodegradation. The platinumized sample and anatase TiO<sub>2</sub> with the lowest average particle size were the most efficient catalysts for the removal of formic acid. Finally, the platinumized material also showed the highest photoactivity in the removal of 2,4-D and in the methyl orange bleaching test.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

TiO<sub>2</sub> is the most preferable material for the heterogeneous photocatalytic processes due to its high photoactivity, non-toxic nature, large band-gap and stability [1,2]. Despite the positive attributes of TiO<sub>2</sub>, there are some drawbacks associated with its use: (i) charge carrier recombination occurs within nanoseconds [3–5] and (ii) the band edge absorption threshold does not allow the utilization of visible light [6]. To avoid these particular limitations, a number of strategies have been proposed to improve the light absorption features and lengthen the carrier life time. Surface modification of TiO<sub>2</sub> with a number of organic dyes extends the sensitivity of TiO<sub>2</sub> in the visible region [7–11]. Non-metal [12–16] or metal [17–26] doping could produce band-gap narrowing or localized mid-gap states extending the photoactivity to the visible region. Coupling TiO<sub>2</sub> with narrow band gap semiconductors which are able to absorb visible light and inject electrons into the conduction band (CB) of titania also extends the photoactivity to the visible

range [27–30]. Another strategy proposed to enhance the visible photoactivity is the synthesis of reduced TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy states between the TiO<sub>2</sub> valence and conduction bands or the synthesis of anatase particles with oxygen sub-stoichiometry [31–33]. Transition or rare-earth metal doping in the crystalline structure could significantly influence charge carrier recombination rates and interfacial electron-transfer rates [34,35]. Another approach to increase the efficiency of charge separation involves the contact of the semiconductor particles with another semiconductor [36–38]. Noble metals can also be loaded on the semiconductor surface to solve this problem. Many researchers have demonstrated that the photocatalytic activity may be enhanced by impregnating the surface of titanium dioxide with noble metals [39–41]. Finally, another strategy used is the synthesis of pure anatase with high crystallinity and large average particle size. In this case, the photocatalysts exhibit a low density of surface defects where the surface recombination rate of electrons and holes is diminished [42]. However, TiO<sub>2</sub> samples with larger average particle size and lower specific surface area could have a negative effect on photocatalytic activity by reducing the amount of adsorbed reactants. Previous study has demonstrated that the relative activity of photocatalysts with different specific surface area depends to a large extent on the kind of test substrate [43]. It is clear that the substrates that can be appreciably adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface can be oxidized directly by

\* Corresponding author at: Parque científico-tecnológico (U.L.P.G.C.), Ed. Polivalente I, 1<sup>a</sup> Planta, 35017 Campus de Tafiira, Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas, Spain. Tel.: +34 928 452989; fax: +34 928 457397.

E-mail address: [cfernandez@proyinv.es](mailto:cfernandez@proyinv.es) (C. Fernández-Rodríguez).

holes or by adsorbed  $\bullet\text{OH}$  radicals, or can be reduced by photogenerated electrons. However, non-adsorbed substrates can only be oxidized or reduced through the participation of radicals such as  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^{2-}$  and  $\bullet\text{H}$ . It has been reported that the most efficient  $\text{TiO}_2$  photocatalysts in the degradation of non-adsorbed substrates on the  $\text{TiO}_2$  surface are those with large particle size, high crystallinity and high anatase phase content [44]. In addition,  $\bullet\text{OH}$  radical formation on  $\text{TiO}_2$  samples increases as the annealing temperature rises and is associated with the increase in crystallite size and the decrease in the lattice strain of anatase particles. This  $\bullet\text{OH}$  radical formation decreases gradually after anatase to rutile phase transformation by over 9% in mass [45]. However, the efficiency of the catalysts improves as the specific surface area increases in the case of molecules appreciably adsorbed on the  $\text{TiO}_2$  surface [46]. Therefore, when addressing the synthesis of an efficient photocatalyst its efficiency should not be assessed by the photocatalytic degradation of a single type of substrate.  $\text{TiO}_2$  photoactivity needs to be tested on a variety of substrates which are degraded through different photocatalytic mechanisms.

With this in mind, phenol and formic acid were selected as substrates since these compounds are degraded by the two photocatalytic mechanisms described previously. In addition, dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and methyl orange (MO) were also selected as substrates as 2,4-D can be degraded by both mechanisms, although it does so primarily by photogenerated holes [47], while MO presents an interesting photoreduction mechanism [48] on the surface of the photocatalyst.

So, synthesis was primarily aimed at obtaining materials with high and similar average particle size, low specific surface area and different anatase phase ratio. The efficiency of these photocatalysts was tested on phenol photodegradation. In addition, the amorphous material from the best catalyst to photodegrade phenol was annealed at lower temperatures or subjected to a hydrothermal treatment in order to obtain materials with higher specific surface area and smaller average particle size. The efficiency of all these photocatalysts was tested on the different substrates chosen to try to verify whether photocatalysts with higher specific surface area values were in fact more effective on the photodegradation of strongly adsorbed substrates.

Finally, platinumized modification of samples with low surface defect density was performed by photodeposition in order to inhibit the undesired electron–hole recombination, thereby facilitating the direct oxidation by photogenerated holes of molecules appreciably adsorbed on the  $\text{TiO}_2$  surface and improving the photo-generated electron transfer from the catalyst to adsorbed substrates.

These new catalysts were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), BET specific surface area measurements, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and X-ray diffraction (XRD).

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of the catalysts

The photocatalysts were synthesized following a sol–gel procedure. For this, a solution containing 40 mL ethanol (99.5% Panreac) and 17 mL titanium butoxide (97% Sigma–Aldrich) was added drop by drop to 15 mL of acidic ultrapure water at pH 1.82 and 40 mL of ethanol. Nitric acid (N) (60% Panreac), acetic acid (A) (99.5% Panreac) and citric acid (C) (99.5% Panreac) were tested as acids. The mixing time was 2 h. After this, the final solution was stirred for 30 min and then allowed to age for 48 h. Then, the catalysts were dried at 373 K for 24 h. Subsequent to this aging and drying treatment, sieving was carried out using a 63  $\mu\text{m}$  mesh size. For hydrothermal

treatment, amorphous  $\text{TiO}_2$  and 100 mL of ultrapure water were placed in an autoclave at 423 K for 24 h. For annealing treatment, catalysts were placed on porcelain capsules. A temperature programme with slope of 302 K/h was used and the final temperature was held for 3.5 h. Three annealing temperatures of 773, 873 and 1023 K were tested. The platinumized sample was prepared by metal photodeposition following a method previously reported [49]. Pt doping was achieved using hexachloroplatinic (IV) acid ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Sigma–Aldrich 37.5% Pt). Solutions of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (corresponding to a 1.0 wt% metal loading) in distilled water were prepared and mixed with suspensions of the  $\text{TiO}_2$  in distilled water (1 g  $\text{TiO}_2$   $\text{L}^{-1}$ ), adding isopropanol (98.5% Panreac) as sacrificial donor (0.3 M final concentration). Photodeposition was performed by illuminating the suspensions for 6 h with a medium pressure mercury lamp (400 W) of photon flux ca.  $2.6 \times 10^{-7}$  einstein  $\text{s}^{-1} \text{L}^{-1}$  in the <400 nm region while maintaining continuous nitrogen purging. The product was then recovered by centrifugation and dried at 110 °C overnight. The synthesized photocatalysts were denoted as E(A, N or C)/T followed by calcination temperature or HT for hydrothermal sample and *t*. The commercial catalyst Degussa P25 was provided by Degussa AG (Germany).

### 2.2. Equipment and techniques

A JEOL electron microscope was employed for transmission electron microscopy (TEM) analyses. The microscope was equipped with a top-entry holder and ion pumping system operating at an accelerating voltage of 200 kV and providing a nominal structural resolution of 0.21 nm. Samples were prepared by dipping a 3 mm holed carbon grid into the catalyst suspended in ethanol. Finally, the grids were dried at 323 K for 5 min.

BET specific surface area measurements were carried out by  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini instrument.

UV–Vis spectra were measured on a Cary 5 (Varian) apparatus, equipped with an integrating sphere, and using Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE) as reference. PTFE is considered an important material in reflectance studies for its physical and chemical properties. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (*K*) by means of the Kubelka–Munk function ( $F(R_\infty)$ ). The band gap values were obtained under the assumption of indirect transition for all tested photocatalysts.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained by using a Siemens D-500 diffractometer (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5432 \text{ \AA}$ ). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm, 9 mW) was used as UV source. Remaining phenol and 2,4-D concentrations at different reaction times were HPLC-measured using a Supelco Discovery C18 25 cm  $\times$  4.6 mm ID, 5  $\mu\text{m}$  particle column and an acetonitrile–water solution as mobile phase (20:80, v:v), using a Diode Array Detector (DAD) ( $\lambda = 270 \text{ nm}$ ) for analysis of phenol, and methanol–25 mM phosphate buffer pH 2.3 aqueous solution (70:30, v:v) as mobile phase and  $\lambda = 214 \text{ nm}$  for 2,4-D analysis. The photocatalytic degradation rates of formic acid were determined by monitoring the reduction of total organic carbon (TOC) with a TOC analyzer (TOC-VCSH, Shimadzu). The color bleaching of MO was monitored by measuring the absorbance with a UV–Vis spectrophotometer (Thermo Helios-Gamma) at 465 nm.

**Table 1**

Crystalline phase, average particle sizes, percentage of anatase phase, specific surface area and band-gap for the different catalysts obtained by different synthesis ways.

Sample	Treatment	Crystallite size (nm)		% anatase	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Band-gap (eV)
		Anatase	Rutile			
EAT-1023t	Acetic acid – calcined at 1023 K	58.1	133.8	14	17.3	2.87
ENT-1023t	Nitric acid – calcined at 1023 K	61.3	84.8	35	19.3	2.87
ECT-1023t	Citric acid – calcined at 1023 K	57.0	86.3	91.5	18.1	2.97
ECT-HTt	Citric acid – hydrothermal 423 K – 24 h	6.8	–	100	170.4	3.10
ECT-773t	Citric acid – calcined at 773 K	21.7	–	100	38.8	3.19
ECT-873t	Citric acid – calcined at 873 K	36.9	–	100	27.9	3.17
ECT-1023t-Pt	Citric acid – calcined at 1023 K – photodeposition of Pt	57.0	86.3	90	15.8	2.67
P25	–	21	33	80	50	3.18

### 2.3. Reaction conditions

Aqueous suspensions containing 0.53 mM of phenol or 2,4-D, 1 mM of formic acid or 0.053 mM of MO were selected as initial concentrations and 1 g/L catalysts in 250 mL glass vessels were continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min). Experiments were performed at optimal pH for degradation and mineralization of tested substrates. Experiments at constant pH of 3, 5, 7 and 9 were carried out in order to determine the optimal pH for the given substrates. The optimal pH values for acidic compounds (formic acid, 2,4-D and MO) and phenol were 3 and 5, respectively. Organic chemisorption on the catalyst surface was favored by air-bubbling and stirring for 30 min before switching on the UV-lamp. The percentage of phenol photodegradation was determined after 60 min of reaction. Additionally, the percentage of phenol mineralization was determined after 120 min of reaction.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization studies

The structural and morphological properties of the samples prepared using different acids are presented in Table 1.

The ability to obtain TiO<sub>2</sub> samples with similar particle size of anatase phase and different ratio of anatase/rutile was attained using three different acids (acetic, nitric and citric) in the method of synthesis. TiO<sub>2</sub> containing high percentages of anatase phase (91%) was obtained by adding citric acid. On the contrary, particles with only 35% and 14% of anatase phase were obtained when nitric acid or acetic acid was added to the solution, respectively. Complexation of alkoxide precursors by chelating agents such as carboxylic acid permits control of the reactivity by avoiding fast hydrolysis/condensation of the precursors in contact with water [50]. In this method of synthesis, slow hydrolysis/condensation occurs when acetic acid is added favoring the presence of low-weight oligomeric species in solution. The transformation of rutile crystallites of this sample might be favored by the nanostructure of the initial titania particles. However, a rapid precipitation of TiO<sub>2</sub> is observed in the synthesis with citric acid. Hence, large aggregates of nanoparticles are rapidly yielded. A previous study showed that pure anatase titania could be obtained after the addition of citric acid to TiCl<sub>4</sub> aqueous solution under hydrothermal conditions. Meanwhile pure rutile crystallites were obtained with the addition of acetic acid [51]. It is noteworthy that large particle size of anatase phase is crucial to photodegraded efficiently substrates via hydroxyl radicals. Colón et al. [52] were able to obtain materials with 93% of anatase phase at 973 K by using sulfuric acid. However, in contrast with the average particle size obtained in this work (57 nm), they obtained an average anatase particle size of only 33.57 nm. It can therefore be concluded that the use of different acid leads to the synthesis of TiO<sub>2</sub> materials with high particle size and different anatase phase content at high calcination temperatures.

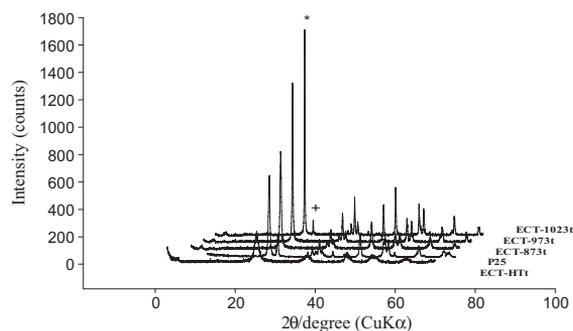
Subsequently, photocatalysts with lower average particle size (larger specific surface area) were obtained by subjecting the amorphous sample from the sol–gel process (ECT, amorphous TiO<sub>2</sub>) to hydrothermal treatment or to lower calcination temperatures.

The results of the structural characterization of these synthesized catalysts are also presented in Table 1, as well as that of commercial Degussa P25 as reference. Fig. 1 shows the XRD patterns of samples ECT and P25.

It can be observed in Fig. 1 that crystallinity for the anatase phase increases as the calcination temperature of the ECT samples rises. The samples that underwent hydrothermal treatment showed the lowest crystallinity at this phase.

In a previous study, the commercial catalyst ST-01 (TiO<sub>2</sub> anatase phase, average particle size of 7 nm, Ishihara-Sangyo, Japan) was calcined at different temperatures, and showed that as the degree of crystallinity increased so did the methylene blue (MB) photodegradation rate [55]. In another study with photocatalysts of high crystallinity and average particle size smaller than that of P25, it was also reported that as the degree of crystallinity increased the MB and phenol photodegradation rates also rose [56]. A comparative study of various materials with the same average particle size but with different morphology showed that the more faceted the particles of TiO<sub>2</sub> (less spherical) the higher the photoactivity on the phenol degradation [57]. According to this, the high degree of crystallinity and faceted polyhedral structure observed in calcined materials (Fig. 2) could be positive attributes for their conversion into highly photoactive materials.

In the TEM image of ECT-1023-Pt sample it was observed that platinum clusters were homogeneously distributed on the photocatalyst surface. The average particle size and the percentage of dispersion for the platinum nanoparticles were 4.03 nm and 42.5%, respectively. In two previous studies, deposition of platinum on P25 surface was carried out by using photodeposition method. The estimated range of Pt particle sizes (nm) obtained was 4–6 nm and 2–5 nm, respectively [53,54]



**Fig. 1.** XRD patterns of different ECT and P25 samples. The peaks marked \* and + represent the anatase face [1 0 1] and rutile face [1 1 0] respectively.

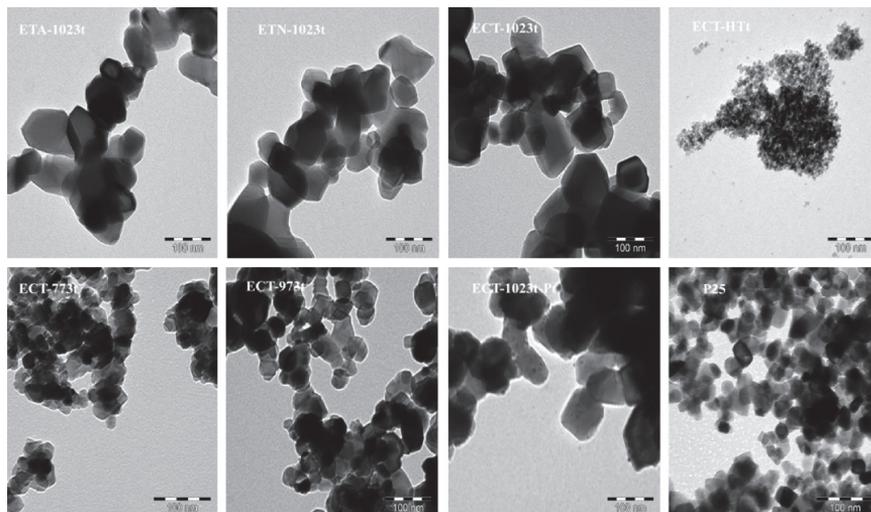


Fig. 2. TEM images of home-made TiO<sub>2</sub> and Degussa P25.

### 3.2. Photocatalytic experiments

#### 3.2.1. Photoactivity on phenol decomposition

Table 2 shows the percentage of phenol degradation and mineralization at  $t=60$  and 120 min, respectively, using the different catalysts synthesized in this work in the presence of different acids. The results indicate that the most photoactive material for phenol degradation and mineralization was the catalyst where citric acid was used to adjust pH in the method of synthesis. It should be noted that ENT-1023t presented a relatively high activity despite its low anatase phase content (35%). The mineralization rate for phenol followed a similar activity pattern to that of the degradation rate. These results correlate with those obtained in a previous study where different anatase–rutile ratios in TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by using different HCl–TiCl<sub>4</sub> mixtures. In the aforementioned study, the photocatalytic performance of the samples in the phenol decomposition correlates well with their anatase content: photocatalysts containing only anatase as crystalline phase were up to three times more efficient than rutile-only ones [58].

In Fig. 3, the relative concentration of phenol and total organic carbon in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. The performance in the presence of P25 is also shown in the figure as a reference. The higher photoactivity of ECT-1023t catalyst in the phenol degradation with respect to the other two catalysts calcined at 773 K and 873 K has been reported by our group in a previous study [59]. The results obtained using ECT-HTt which specific surface area is much higher than the annealed materials confirmed that phenol is degraded more efficiently by materials with a larger particle size and higher crystallinity.

Table 2

The percentage of phenol degradation at 60 min of irradiation time and the percentage of phenol mineralization at 120 min with the synthesized catalysts by using different acids and calcined at 1023 K.

Sample	% phenol photodegradation ( $t=60$ min)	% phenol mineralization ( $t=120$ min)
EAT-1023t	59.0	18.4
ENT-1023t	83.7	72.1
ECT-1023t	95.2	86.8
P25	84.4	84.1

In relation to the platinumized sample, the platinum deposition on the catalyst with the highest particle size and a small percentage of rutile phase (8.5%), ECT-1023t, produced an inhibitory effect on phenol degradation. However, platinum deposition on pure anatase ECT-673t catalyst increased the degradation rate ( $r_0$ ) of phenol from 0.5 to 1.67 ( $10^{-04}$  mol s<sup>-1</sup>). Previous articles have also reported an inhibitory effect on phenol photocatalytic

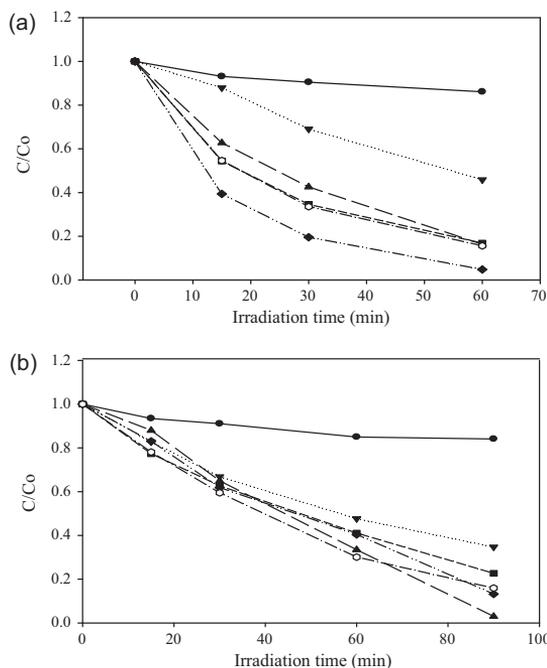
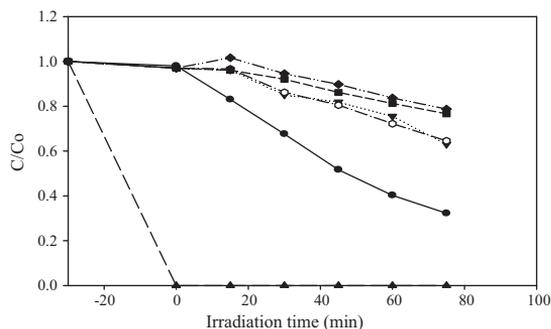


Fig. 3. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization one for phenol (b), in the presence of different TiO<sub>2</sub> photocatalysts. (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

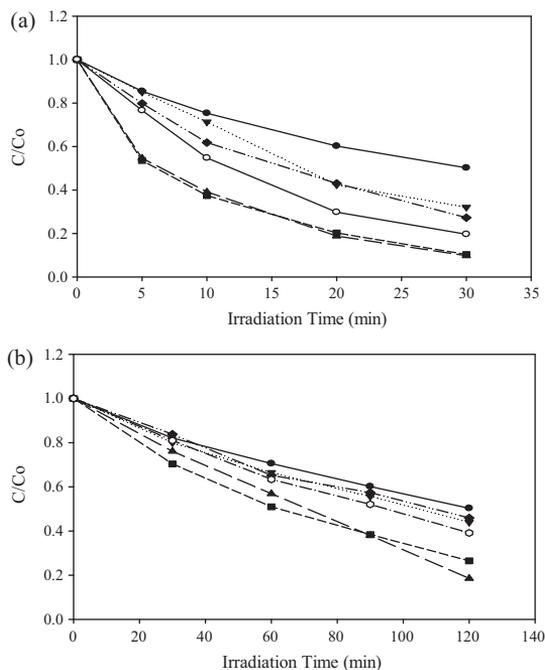


**Fig. 4.** Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of formic acid on different TiO<sub>2</sub> photocatalysts: (●) ECT-HTr; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

oxidation due to the deposition of platinum on Degussa P25 [60]. In this work, this fact was attributed to platinum being unable to further increase the efficiency of charge separation by the capture of electrons and reduction of oxygen, since the junction between the two anatase and rutile phases already provides an optimum path for electron–hole separation. Holes are concentrated in rutile and electrons are left in anatase particles [61,62] before migration to the corresponding particle surface, and probably for this reason platinization did not produce any improvement of the photocatalyst activity for phenol photooxidation. However, the order of catalysts photoactivity in phenol mineralization after 90 min of reaction (Fig. 3b) follows the sequence: ECT-HTr < ECT-773t < ECT-873t < P25 ≈ ECT-1023t < ECT-1023t-Pt. It is noteworthy that the mineralization rate increases for the platinized catalyst when the remaining amount of phenol is very low. This may be due to the presence of platinum on ECT-1023t improves the photodegradation rate of certain intermediates such as short-chained aliphatic organic acids. Thus, the effect of platinum deposition on a specific catalyst must be evaluated by using different substrates such as it was carried out in this work.

### 3.2.2. Photoactivity on formic acid decomposition

In Fig. 4, the relative concentration of formic acid in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. Photoactivity using P25 as a reference is also included. Total degradation of the tested concentration of formic acid with the catalyst ECT-1023t-Pt occurs even in the absence of light. Comparative experiment in inert atmosphere was carried out in order to check if oxidation is involved in this process or, as alternative, if the complete disappearance of formic acid from the liquid phase is just a consequence of pure adsorption. The results show that after 30 min, the formic acid concentration decreases to zero in the presence of air. On the contrary, the concentration of formic acid remains stable in nitrogen atmosphere. Catalytic wet air oxidation of other carboxylic acids in solutions over noble metal catalysts prepared on TiO<sub>2</sub> at 333 K and atmospheric pressure has already been reported in a previous study [63]. In relation to bare ECT catalysts, it can be observed that the photoactivity rises as the specific surface area increases. Therefore, the efficiency in formic acid photodegradation of catalyst obtained after hydrothermal treatment was considerably higher than those showed by calcined samples. These results agree with those obtained in a previous study where high specific surface area anatase samples were particularly active in formic acid degradation [64].



**Fig. 5.** Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition (a) and the mineralization (b) for 2,4-D, using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts. (●) ECT-HTr; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t-Pt and (◆) ECT-1023t.

### 3.2.3. Photoactivity on 2,4-D decomposition

In Fig. 5a, the relative concentration of dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in the solution is plotted against irradiation time of UV rays for ECT samples. It should be mentioned that the doped catalyst, contrary to what happened in the case of phenol degradation, showed higher efficiency than ECT-1023t in the photodegradation of this compound. In order to test the effect of platinization on a photocatalyst with a higher specific surface area, the same experiment was performed with Degussa P25. The same improvement was observed in the degradation rate of this compound. The photoplatinization of photocatalysts containing both main crystalline phases (anatase–rutile) could improve the photodegradation of molecules strongly adsorbed on the photocatalyst surface. This could explain why phenol mineralization rises significantly for irradiation times in which the intermediate organic acid concentration has fallen sharply, compared with short reaction times, as can be observed in Fig. 3b.

The most efficient of the non-platinized photocatalysts is the catalyst annealed at 873 K. The 2,4-D substrate can be degraded by both mechanisms through photogenerated h<sup>+</sup> or mobile •OH radicals. Therefore, ECT-873t TiO<sub>2</sub>, which has a moderately high average particle size (36.9 nm) and an intermediate specific surface area value (29.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), seems to have the best structural properties for efficient degradation of this substrate.

The comparison of the 2,4-D mineralization rate on the photocatalysts tested follows the same tendency as the degradation rate (Fig. 5b). However, the platinized sample showed a highest efficiency at longest time (120 min) since the concentration of the main intermediate of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol has become zero at this time. This intermediate is a phenol derivative which is degraded poorly by this catalyst as it occurs in the case of phenol.

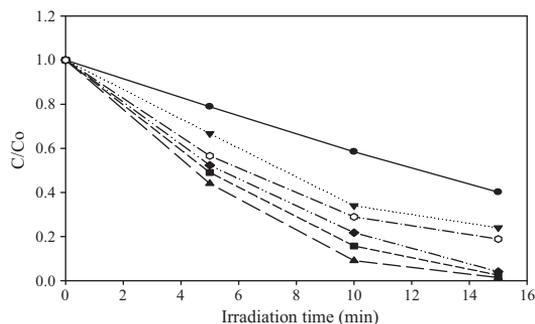
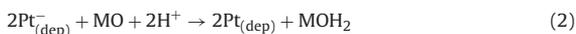


Fig. 6. Relative concentration profile for the photocatalytic decomposition of MO under anoxic conditions using different  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: (●) ECT-HTt; (▼) ECT-773t; (■) ECT-873t; (○) P25; (▲) ECT-1023t; (◆) ECT-1023t.

### 3.2.4. Photoactivity on MO decomposition

Fig. 6 shows the relative concentration of methyl orange (MO) in the solution against irradiation time of UV rays in the absence of air using ECT catalysts. Photoactivity in MO degradation follows the sequence: ECT-HTt < ECT-773t < P25 < ECT-1023t < ECT-873t < ECT-1023t.

Unsurprisingly, MO reduction is more effective when using platinumized material due to the higher availability of photoelectrons to reduce the dye through the metal clusters (Eq. (1)). The photogenerated electrons reduce MO which results in the rupture of the azo-bond (Eq. (2)) and consequently the removal of dye color. In the case of the other photocatalysts, the photoactivity sequence is similar to that for 2,4-D. Thus,  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with moderate specific surface area and particle size are highly efficient at photodegrading substrates through photogenerated  $e^-$  such as methyl orange. In this case, no mineralization ensues because the MO photoreduction occurs without oxygen. Therefore, there are no intermediates produced by mineralization after azo-bond breakdown.



## 4. Conclusions

This study clearly demonstrates that stabilization of  $\text{TiO}_2$  anatase phase at a high calcination temperature (1023 K) is obtained by using citric acid in the sol-gel synthesis, whereas rutile transformation occurs when acetic acid or nitric acid is added and calcined at the same temperature. The  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with the highest crystallinity, particle size and anatase-rutile ratio (ECT-1023t) was the most photoactive material for the photodegradation of substrates such as phenol whose main photodegradation mechanism is via mobile  $\bullet\text{OH}$  radicals. However, material prepared by hydrothermal treatment with lower particle size and higher area surface was more efficient at photodegrading substrates such as formic acid through photogenerated holes ( $h^+$ ). Platinum clusters photodeposited on  $\text{TiO}_2$  containing small percentage of rutile phase improved the photoactivity of bare  $\text{TiO}_2$  for substrates whose degradation mechanism was via photogenerated  $e^-$  or  $h^+$ . In the case of phenol-type mechanisms, the photoactivity of this platinumized material was lower when compared with bare  $\text{TiO}_2$ .

In conclusion, it is possible to design photocatalysts for specific substrates by tailoring the photocatalyst particle size, percentage of anatase phase, crystallinity and specific surface area by means of appropriate method of synthesis as well as thermal and mechanical post-synthesis treatments.

In future works the authors of this work will study the synergic and/or anti-synergic effects of the combination of different specific photocatalysts for the treatment of solutions containing substrate mixtures.

## Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement number 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we would like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the CTQ2008-05961-C02-02 and CTQ2008-05961-C02-01 Projects, the FONACIT of Venezuela for their financial support to Mr. D. Portillo and the Spanish Foreign Ministry for their financial support to Mr. I. Seck and Ms. D. Zer-bani. Finally, special thanks go to Dr. J.A. Navio and Dr. A. Macias (University of Seville) for the DRX experiments and to Mr. J.M. Rodríguez from the TEM service of the University of Las Palmas de Gran Canaria.

## References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [2] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
- [3] M.R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [4] A.I. Kokorin, D.W. Bahnemann, *Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors*, VSP, Utrecht/Boston, 2003.
- [5] R. Scotti, I.R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienza, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Tustin, F. Morazzoni, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4051–4061.
- [6] J. Perkowski, S. Bzdon, A. Bulska, W.K. Józwiak, *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (2003) 457–465.
- [7] D. Chatterjee, S. Dasgupta, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 6 (2–3) (2005) 186–205.
- [8] D. Chatterjee, A. Mahata, *Catalysis Communications* 2 (2001) 1–3.
- [9] D. Chatterjee, A. Mahata, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 153 (2002) 199–204.
- [10] J. Moon, C.Y. Yun, K.W. Chung, M.S. Kang, J. Y. Catalysis Today 87 (2003) 77–86.
- [11] S. Kaur, V. Singh, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 531–537.
- [12] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269–271.
- [13] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *NanoLetters* 3 (2003) 1049–1051.
- [14] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 1230–1240.
- [15] C. Belver, R. Bellod, A. Fuerte, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 301–308.
- [16] C. Belver, R. Bellod, S.J. Stewart, F.G. Requejo, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 309–314.
- [17] M. Anpo, M. Takeuchi, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 505–516.
- [18] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, *Catalysis Today* 84 (2003) 191–196.
- [19] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 257–261.
- [20] W.C. Hung, S.H. Fu, J.J. Tseng, H. Chu, T.H. Ko, *Chemosphere* 66 (2007) 2142–2151.
- [21] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, *Chemosphere* 65 (2006) 1976–1982.
- [22] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 51–59.
- [23] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipo, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 27–37.
- [24] H. Li, G. Zhao, G. Han, B. Song, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7615–7618.
- [25] D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi, *Applied Catalysis A-General* 325 (2007) 276–282.
- [26] X. Fan, X. Chen, S. Zhu, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (2008) 155–160.
- [27] Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 569–580.
- [28] L. Wu, J.C. Yu, X. Fua, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 25–32.
- [29] W. Ho, J.C. Yu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 268–274.
- [30] L. Jianhua, Y. Rong, L. Songmei, *Rare Metals* 25 (2006) 636–642.
- [31] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161 (2000) 205–212.

- [32] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403–409.
- [33] I. Justicia, G. García, G.A. Battiston, R. Gerbasi, F. Ager, M. Guerra, J. Caixach, J.A. Pardo, J. Riverad, A. Figueras, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4605–4608.
- [34] M.I. Litter, *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (2–3) (1999) 89–114.
- [35] A. Xu, Y. Gao, H. Liu, *Journal of Catalysis* 207 (2002) 151–157.
- [36] K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Kwon, H.W. Lee, W.J. Chung, W.I. Lee, *Chemistry of Materials* 13 (7) (2001) 2349–2355.
- [37] P.V. Kamat, *Studies in Surface Science and Catalysis* 103 (1997) 237–259.
- [38] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 841–845.
- [39] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 148 (2002) 223–231.
- [40] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [41] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (29) (2009) 12840–12847.
- [42] M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 227–232.
- [43] J. Horyu, W.Y. Choi, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 294–300.
- [44] A.G. Agrios, Pierre Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 180 (2006) 130–135.
- [45] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 163–168.
- [46] D.W. Bahnemann, S.N. Kholuisikaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 161–169.
- [47] P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Catalysis Today* 124 (2007) 149–155.
- [48] T. Graham, Brown, R. James, Darwent, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1* (80) (1984) 1631–1643.
- [49] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2–3) (2011) 275–283.
- [50] J.A. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* 102 (2002) 4093–4138.
- [51] Y. Liu, C. Liu, Z. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 596–601.
- [52] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39–50.
- [53] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43.
- [54] E.A. Kozlova, T.P. Lyubina, M.A. Nasalevich, A.V. Vorontsov, A.V. Miller, V.V. Kaichev, V.N. Parmon, *Catalysis Communications* 12 (7) (2011) 597–601.
- [55] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A.W. Morawski, *Chemosphere* 64 (2006) 437–445.
- [56] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1122–1130.
- [57] N. Bálazs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 356–362.
- [58] Z. Ambrus, K. Mogyorósi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, *Applied Catalysis A: General* 340 (2) (2008) 153–161.
- [59] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernandez-Rodríguez, J. Perez-Peña, O. Gonzalez Diaz, J.A. Navío, M. Macias, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 346–354.
- [60] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 43–49.
- [61] B. Sun, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Langmuir* 19 (2003) 3151–3156.
- [62] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606–3613.
- [63] M. Dukkanci, G. Gunduz, *Catalysis Communications* 10 (2009) 913–919.
- [64] C. Bernardini, G. Cappelletti, M.V. Dozzi, E. Selli, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211 (2010) 185–192.





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Chemical Engineering Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej)Chemical  
Engineering  
JournalPhotocatalytical removal of bentazon using commercial and sol–gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies

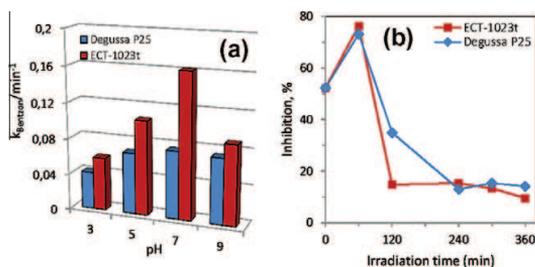
E.I. Seck\*, J.M. Doña-Rodríguez\*, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña

Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, C.S.I.C.), CIDIA-Depto. de Química, Edificio del Parque Científico Tecnológico, Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

## HIGHLIGHTS

- ▶ ECT-1023t showed higher photocatalytic activity than commercial Degussa P25 at all pH values.
- ▶ Toxicity of intermediates was reduced during photooxidation of bentazon using ECT-1023t.
- ▶ FTIR shows that interaction of bentazon with P25 and ECT-1023t occurred through the SO<sub>2</sub> group.
- ▶ Intermediates formed by hydroxylation of aromatic ring are in highest concentration with ECT-1023t.
- ▶ The hydroxylation of isopropyl group in bentazone is the main pathway with P25.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 12 March 2012

Received in revised form 24 June 2012

Accepted 26 June 2012

Available online 4 July 2012

## Keywords:

Bentazon

ECT-1023t

Photocatalysis

*Vibrio fischeri*

FTIR

## ABSTRACT

In this work we compared the photocatalytic activity of sol–gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> material (ECT-1023t) and a commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) in the elimination, mineralization and detoxification of waters contaminated by the herbicide bentazon and its toxic intermediates under UV light. Adsorption and kinetics studies were undertaken and the effect of adding two different co-oxidants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) was analyzed for both photocatalysts. The optimal basic operating parameters (pH, photocatalyst load, initial concentration of bentazon) to eliminate the herbicide and its toxic intermediates were established for both photocatalysts. The most efficient TiO<sub>2</sub> for removal of bentazon and its toxic intermediates was ECT-1023t at pH = 7. The apparent initial rate constant of bentazon degradation was two times higher for ECT-1023t than for P25. A Langmuir–Hinshelwood kinetic model showed satisfactory bentazon degradation of up to 0.25 mM for P25 and up to 0.05 mM for ECT-1023t. From FTIR studies, it seems that the interaction of bentazon with both photocatalysts occurred through the SO<sub>2</sub> group. The most efficient photocatalyst for detoxification of treated solution was ECT-1023t, using the marine bacteria *Vibrio fischeri* as the test organism. When using an initial bentazon concentration of 0.265 mM, the evolution of toxicity saw a 72% reduction in bioluminescence inhibition for ECT-1023t and only a 33% reduction for P25 after 2 h of irradiation. No inhibitory growth effect of the herbicide bentazon and its photoproducts was observed for either photocatalyst in any of the irradiated samples collected at predetermined times when *Lemna minor* was used as the test organism. In parallel, the three photoproducts formed in the earlier steps of bentazon degradation were identified by LC–MS and a comparison on the evolution of these compounds by using both photocatalysts was performed. The results showed that the intermediates formed by hydroxylation of aromatic ring are in highest concentration when ECT-1023t is used. On the

\* Corresponding authors. Tel.: +34 928457301; fax: +34 928457397.

E-mail addresses: [seck36@yahoo.fr](mailto:seck36@yahoo.fr) (E.I. Seck), [jdona@dqui.ulpgc.es](mailto:jdona@dqui.ulpgc.es) (J.M. Doña-Rodríguez).

contrary, the hydroxylation of isopropyl group in bentazon is the main pathway of bentazon photodegradation when P25 is used as catalyst.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Agrochemical contamination of water by organic compounds is one of the most critical problems faced throughout the world. Many areas of the world also suffer from insufficient availability of clean water. According to the World Resource Institute, while 41.2% of the world's population were living in water stress areas in 1995 this figure is set to rise to 47.9% in 2025 [1]. It is clear that the recycling and reuse of wastewater is becoming more and more essential [2]. Most pesticides used in agriculture are highly toxic to both animals and humans. As well as possibly being carcinogenic and neurotoxic, these organic compounds may have an effect on reproduction and cell development in early stages of life [3,4].

Bentazon, also known by the trade name Basagran (see Scheme 1), is a selective, post-emergence herbicide used to control many broadleaf weeds and sedges. It has been reported that its persistence in soil is of 2–3 months [5]. It has also been reported that human ingestion of bentazon causes vomiting, diarrhea, dyspnea, tremors and weakness as well as being suspected of causing irritation to the eyes and the respiratory tract [6,7]. This compound is one of the most commonly used herbicides in developing countries, particularly in Senegal where agriculture contributes to approximately 20% of the Gross Domestic Product (GDP).

Photocatalysis, an advanced oxidation technology employing semiconductors as photocatalysts is a promising method for the elimination of organic pollutants in water [8,3]. It is essentially based on the generation of electron–hole pairs at the semiconductor surface upon irradiation of the photocatalyst with visible or UV light having energy higher than its band gap. The generated holes can oxidize adsorbed water or hydroxide ions resulting in strong oxidizing agents, in particular OH radicals, which can attack the organic compounds leading to partial or complete mineralization of a wide variety of starting organic molecules [9].

Titanium dioxide has been extensively employed as a photocatalyst in wastewater treatment [10,11]. The commercial TiO<sub>2</sub>, Degussa P25, is extensively used as a standard in photocatalysis due to its high photoactivity, non-toxic nature, large band-gap and stability [12,13]. However, commercial titania photocatalysts have certain limitations in their use (particle size, mixture of crystalline structures and moderate photoactivity for the removal of toxic phenolic compounds). The sol–gel process is an attractive method for obtaining more effective TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst [14]. In a previous study, the synthesis of a highly photoactive TiO<sub>2</sub>

(ECT-1023t) to remove phenolic compounds from water was successfully achieved by our group [15]. This material was synthesized by sol–gel hydrolysis precipitation of titanium butoxide. Subsequently, an amorphous sample from the sol–gel process was sieved and calcined at 1023 K. High anatase–rutile ratio TiO<sub>2</sub> particles with larger average particle size than P25 were obtained by this method. Several studies have demonstrated that the most efficient TiO<sub>2</sub> photocatalysts in phenol degradation are those with large particle size, high crystallinity and high anatase phase content [16,17]. The increased photo-efficiency of ECT-1023t in phenol removal can be attributed to the higher rate of OH radical formation on anatase particles calcined at high temperature [18].

It should be mentioned that photocatalytic degradation of bentazon under sunlight at a very low concentration (~20 ppb) by TiO<sub>2</sub> particles has been studied by Pelizzetti and co-workers [19]. Pourata and co-workers also compared the photocatalytic activity of a synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with the commercial P25 in the removal of bentazon under UV-C light. In this case, the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis [20].

In our experiments, we compared the photocatalytic degradation of bentazon using commercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and homemade TiO<sub>2</sub> (ECT-1023t). The influence of operational parameters (pH, initial concentration of the bentazon and photocatalyst) and the addition of oxidants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) were examined. The degree of mineralization was also evaluated and the detoxification efficiency of the photocatalytic treatment with both types of TiO<sub>2</sub> was assessed using marine bacteria *Vibrio fischeri* and *Lemna minor* as test organisms.

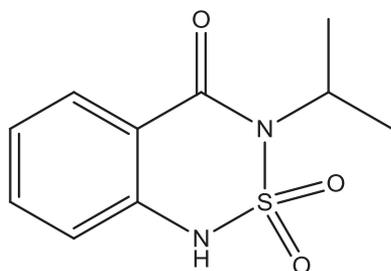
## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

The herbicide Bentazon was obtained from BASF (99.9%). Titanium dioxide (Degussa P25) and ECT-1023t were used as photocatalysts. Band-gap, surface area, crystalline size and anatase–rutile phase ratios for the two different catalysts are reported in Table 1. The real particle size distribution of each suspension, measured under experimental conditions using dynamic light scattering technique, showed a particle size of 3 μm and 39 μm for P25 and ECT-1023t, respectively (Fig. 1). A Beckman Coulter LS 13320 particle size analyzer equipped with a Universal Liquid Module was used along with the Fraunhofer optical model. The ECT-1023t was prepared by citrate sol–gel method and calcined at 1023 K. The method of synthesis, as well as the characterization and photoactivity of this photocatalyst with phenolic compounds were reported in a previous paper [15]. The effect of added co-oxidants was tested using hydrogen peroxide (35% wt. in H<sub>2</sub>O, from Scharlau) and sodium peroxodisulphate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 98.0% from Panreac) in the required amounts.

### 2.2. Adsorption and photocatalytic degradation experiments

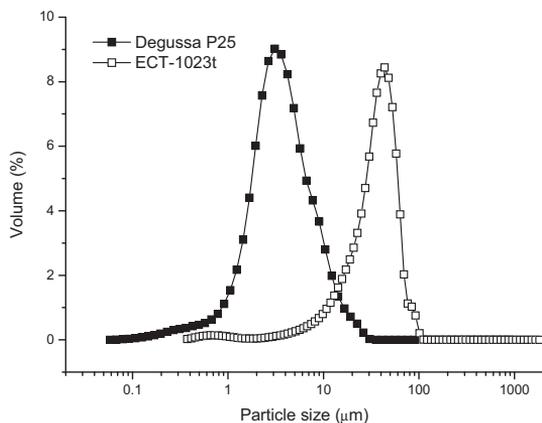
All irradiation experiments were carried out in an aerated 250 cm<sup>3</sup> cylindrical Pyrex batch photoreactor. Organic chemisorption on the photocatalyst surface was favored by air-bubbling and stirring for 30 min in the dark before switching on the UV-lamp. A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 watt Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to



Scheme 1. Chemical structure of Bentazon.

**Table 1**  
Band-gap, surface area, crystalline size and percentage of anatase–rutile phases for the two different catalysts.

Catalyst	Anatase (A)/rutile (R) ratio	Crystalline size (nm) (A)	Crystalline size (nm) (R)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Band-gap (eV)
Degussa P25	80% A/20% R	22	25	52	3.18
ECT-1023t	89–94% A/11–6% R	57.0	86.3	18.3	2.97



**Fig. 1.** Particle size distribution of the two photocatalyst.

400 nm (maximum around 365 nm) (9 mW cm<sup>-2</sup>) was used as light source. Prior to photocatalytic experiments, an adsorption study of bentazon on the photocatalyst surface was carried out by mixing 100 mL of aqueous solution of bentazon with a fixed weight of the photocatalyst (200 mg). Aliquots were withdrawn at 1 h and the change in bentazon concentration was measured by high-performance liquid chromatography (HPLC). The extent of equilibrium adsorption was determined from the decrease in bentazon concentration. The mixture of bentazon and TiO<sub>2</sub> powder was continuously stirred and air-bubbled (400 mL min<sup>-1</sup>) at room temperature.

### 2.3. Analysis

During the degradation experiment, samples were withdrawn from the reactor at a desired time interval and filtered through a 0.20 μm pore size membrane PTFE filter. The bentazon concentration in solution was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). A Varian 9010 Chromatograph equipped with a UV–vis detector working at 225 nm was used. The stationary phase was a Supelco Discovery C18 column (25 cm × 4.6 mm ID, particle size 5 μm), while the mobile phase was 50% acetonitrile and 50% phosphoric acid 0.1 wt%. The extent of mineralization was determined using a Shimadzu TOC-VSN 5000A (Total Organic Content) analyzer.

Analysis of earlier intermediates during photocatalytic degradation process of 0.1325 mM of bentazon was performed by a Varian system consisting of a 212-LC Binary Gradient LC/MS Chromatography Pump fitted with a Prostar 410 HPLC Autosampler and a 320-MS LC/MS/MS system (triple quadrupole) equipped with an electrospray ionization (ESI) interface. The system and the data management were controlled by MS Varian LC/MS Workstation Version 6.9 SP1 software. Ionization in the ESI source was achieved using nitrogen as a nebulizer and drying gas. The housing and desolvation temperatures were set to 60 °C and 300 °C, respectively, for the optimization of the syringe pump injections for

MS/MS. The drying and nebulising gas pressures were fixed at 30 psi and 65 psi, respectively. The capillary voltage was set to -3 kV in negative mode (ESI-). The shield voltage was maintained at 600 V (ESI-) and the cone voltage was 90 kV. Collision-induced dissociation (CID) was conducted with argon as the collision gas at a fixed pressure of 1.94 psi. The mobile phase consisted of water (containing 0.2% formic acid and 5 mM ammonium formate pH 2.6 mixture)/methanol (70:30) (v/v), during 13 min it changed to 50:50 (v/v). The injection volume was 10 μL, and the flow rate was 200 μL min<sup>-1</sup>. The column used was a Varian Pursuit UPS 2.4 C18 (5 cm × 2.0 mm ID, particle size 2.4 μm).

A Dionex Ion Chromatograph was used to determine sulfate and nitrate ion concentrations in solution. For the FTIR (Fourier Transform Infrared) experiments, the catalysts remained in contact with the bentazon solution at pH 7 during 24 h. After this, the catalyst was filtered and water was evaporated at room temperature. A FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS10 spectrometer was used for FTIR spectra. Intervals of 4000–1000 cm<sup>-1</sup> were used. These analyses were performed by placing films of the catalysts between two CaF<sub>2</sub> windows.

### 2.4. Toxicity analysis

#### 2.4.1. *V. fischeri* bioassay

The Microtox chronic toxicity test based on the reduction of bioluminescence of the marine bacteria, *V. fischeri*, as the test organism was used. Freeze-dried bacteria, reconstitution solution (2 wt% sodium chloride) and activation solution (20% sodium chloride) were purchased from Aboatox. Samples were analyzed by the Microtox<sup>®</sup> bioassay according to the procedure in the Microtox<sup>®</sup> system operating manual (Standard: UNE-EN-ISO 11348-3:1998). Toxicity of the initial bentazon solutions and several irradiated samples collected at predetermined times from the slurry system, were measured following direct exposure of the sample to the bacterial suspension (15 min at 15 °C).

#### 2.4.2. *L. minor* bioassay

The duckweed (*L. minor*) toxicity test [21] was used to determine the efficiency of photocatalytic treatment of water containing the herbicide bentazon. All tests were started in glass Petri dishes with 12 fronds per treatment, which is twice the amount of fronds suggested by the corresponding standard toxicity test. Glass Petri dishes containing fronds were placed under constant visible radiation (one 18 W fluorescent tube placed approximately 25 cm above the test chambers) for 96 ± 2 h in a chamber with an ambient temperature of 23 °C. Several photocatalytic degradation times of bentazon were tested. Three replicates were used for each sample, namely a control without pollutant and samples with different reaction times. 15 drops of concentrated nutrient solutions were added to 50 ml of solution. 10 ml of sample at pH 7.5–8 were added to each dish. Growth inhibition percentage (*I*) was calculated with respect to the control without pollutant according to the following equation:

$$\%I = 100 \left( \frac{C - T}{C} \right) \quad (1)$$

where *C* and *T* are the frond number mean increments for the control and the sample, respectively.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Effect of initial bentazon concentration

Successful application of a photocatalytic oxidation system requires the investigation of the dependence of the photocatalytic degradation rate on the substrate concentration. A comparative effect of initial bentazon concentration on apparent first order kinetic constant  $k_{Bentazon}$  at pH 7 was studied from 0.01 to 0.75 mM using Degussa P25 and ECT-1023t as photocatalyst ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ). The results are shown in Fig. 2. A gradual decrease of the  $k_{Bentazon}$  can be observed with increasing initial concentration of bentazon for both photocatalysts following a pseudo-first-order kinetic, which is in accordance with the Langmuir–Hinshelwood mechanism. At concentrations of bentazon up to 0.25 mM, the  $k_{Bentazon}$  for ECT-1023t is about two times higher than for Degussa P25. For concentrations above 0.25 mM, the  $k_{Bentazon}$  is low and similar for both photocatalysts. The most probable explanation for the decrease in  $k_{Bentazon}$  for initial concentrations above 0.25 mM may be found in the corresponding increase in the number of adsorbed molecules of bentazon on the surface of the photocatalyst. This adsorption

could, in effect, prevent the formation of radical species ( $\cdot\text{OH}$  and  $\text{O}_2$ ) which will not be found in sufficient amounts to favor pollutant degradation [22].

Another reason is the adsorption on the photocatalyst surface of generated intermediates with increasing concentration of bentazon, which can result in the deactivation of active sites on the photocatalyst and therefore a fall in the degradation rate. Kinetic analysis of the obtained experimental data for both photocatalysts was also performed by using the Langmuir–Hinshelwood model (Eq. (2)), which describes a pseudo-first order kinetic reaction occurring at a solid–liquid interface in the case of no competition with the photoproducts [23]:

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad (2)$$

where  $r_0$  is the initial degradation rate,  $C_0$  the initial concentration of bentazon,  $k$  the rate constant of the photocatalytic unimolecular degradation of the adsorbed organic molecule and  $K$  the equilibrium adsorption constant. Kinetic studies for ECT-1023t and P25 were performed fitting experimental data  $r_0$  vs.  $C_0$ . The results that were obtained are depicted in Fig. 3a for P25 and Fig. 3b for ECT-1023t. As can be seen in these figures, bentazon degradation was satisfactory as described by the Langmuir–Hinshelwood model up to 0.25 mM for P25 and up to 0.05 mM for ECT-1023t. For higher concentrations of bentazon, a significant deviation of experimental data from the model is noticed. This deviation is justified by the importance acquired by photogenerated intermediates on adsorption centers, which is not taken into account in the LH model. Competition with the photoproducts seems to be more important in the case of ECT-1023t than for P25 probably due to the fact that the herbicide is degraded faster with the home-made photocatalyst. In this case the mechanism is described more satisfactorily by the model described in the following equation:

$$r_0 = \frac{kKC_0}{1 + KC_0 + \sum_{i=1}^N k_i C_i} \quad (3)$$

where  $C_i$  is the concentration of the photoproducts formed.

In addition, a comparative study of adsorption of bentazon onto Degussa P25 and ECT-1023t was studied at different initial concentrations of bentazon (from 0.1 to 1 mM) during 1 h in the dark. No significant decrease in any of the initial bentazon concentrations studied was observed after 1 h stirring in the dark at pH 7 with

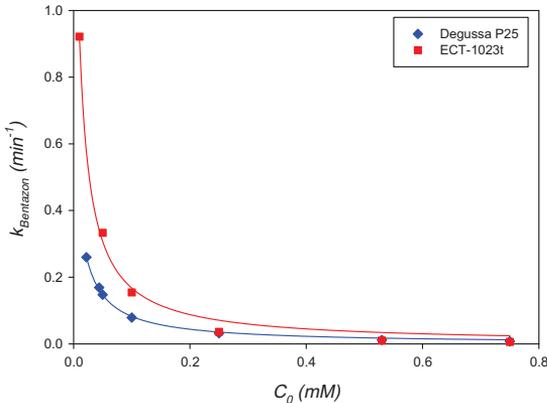


Fig. 2. Effect of initial concentration of bentazon (0.01–0.75 mM) on apparent initial rate constant for Degussa P25 and ECT-1023t at pH 7, photocatalyst amount =  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

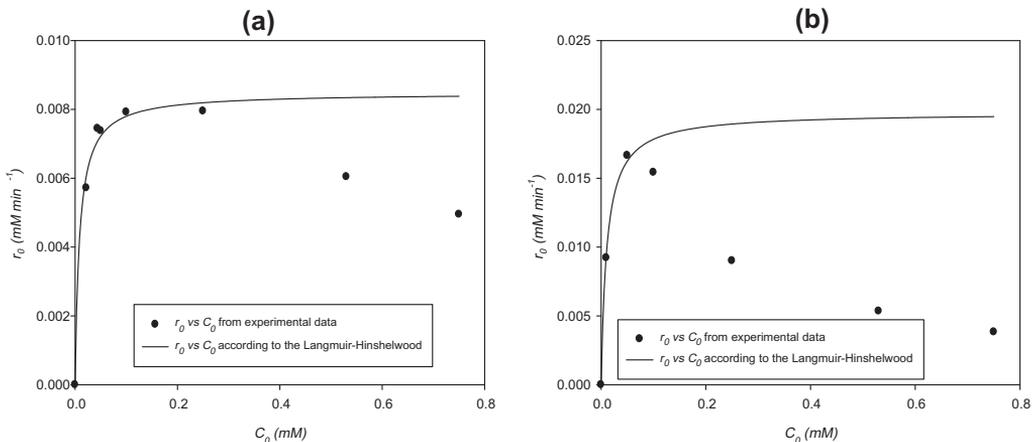


Fig. 3. Fit of  $r_0$  vs.  $C_0$  from experimental data and according to the Langmuir–Hinshelwood model for (a) P25 and (b) ECT-1023t.

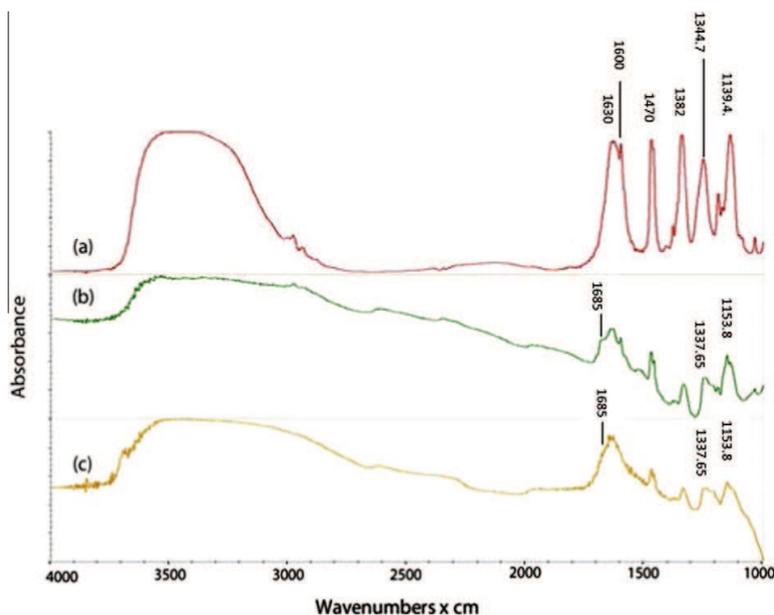


Fig. 4. (a) FTIR spectrum bentazon, (b) FTIR spectrum bentazon with ECT-1023t and (c) FTIR spectrum bentazon with P25.

both photocatalysts. These results agree with those reported in previous studies where high particle size anatase TiO<sub>2</sub> were the most efficient materials for photodegradation of non-adsorbed substrates by •OH radicals [24,18].

### 3.2. FTIR studies

The FTIR spectra of P25 and ECT-1023t after equilibrium adsorption with bentazon in the dark at pH 7 were compared with the pure bentazon. As can be seen in Fig. 4, the FTIR spectra of bentazon show the SO<sub>2</sub> bands at 1344.7 and 1139.4 cm<sup>-1</sup>. The two aromatic C=C bands of the benzene ring are observed at 1600 cm<sup>-1</sup> and 1470 cm<sup>-1</sup>. The CH<sub>3</sub> band can be observed at 1382 cm<sup>-1</sup> and the —C=O—H band at 1630 cm<sup>-1</sup>. FTIR spectra of adsorbed bentazon on P25 and ECT-1023t clearly reveal a shift of SO<sub>2</sub> bands: the symmetric band from 1139.4 to 1153.8 cm<sup>-1</sup> and the asymmetric band from 1344.7 to 1337.65 cm<sup>-1</sup>. The appearance of the carbonyl group band can also be observed, indicating the probable rupture of the —C=O—H band. The vibrations corresponding to the aromatic ring and the methyl group are slightly modified. It therefore seems that the interaction of bentazon with P25 and ECT-1023t occurred essentially through the SO<sub>2</sub> group.

### 3.3. Effect of pH

The pH of an aquatic environment plays an important role in the photocatalytic degradation of organic contaminants since it determines the surface charge of the photocatalyst and the size of aggregates it forms [25,26]. A study was carried out of the photocatalytic degradation (Fig. 5a), mineralization (Fig. 5b) and adsorption (Fig. 5c) of bentazon for Degussa P25 and ECT-1023t at different reaction pH values between 3 and 9. Fig. 5a shows a drastic increase of  $k_{\text{Bentazon}}$  with increasing pH for ECT-1023t up to pH 7 followed by a decrease of  $k_{\text{Bentazon}}$  above that value. The same behavior is observed for P25 but with a slight increase of  $k_{\text{Bentazon}}$  with increasing pH up to pH 7 and constancy in the  $k_{\text{Bentazon}}$  above pH 7. However,  $k_{\text{Bentazon}}$  is higher for ECT-1023t than for P25

at all pH values studied. On the other hand, bentazon adsorption changed significantly over the pH value of 3–9.

As can be seen in Fig. 5c, equilibrium adsorption ( $q_e$ ) was greater for ECT-1023t than for P25 and was found to decrease with increasing pH for the home-made photocatalyst. For P25, a slight increase was observed from pH 3 to 5 followed by a fall in the amount adsorbed after pH 5, although the degree of adsorption with P25 was not significant. The  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  of P25 and ECT-1023t are 6.25 and 5.0, respectively, and the  $\text{pK}_a$  of bentazon is 3.3 at 24 °C. The behavior clearly suggests that adsorption was dominated by the electrostatic interaction between pesticide and adsorbent surface. Unfortunately, in this case, from a qualitative point of view, the electrostatic argument alone is unable to exhaustively account for the relative photocatalytic behavior as a function of pH [27]. Indeed, at extreme pH values, the coulombic repulsions between homologous charge states are not consistent with the increase in the photocatalytic efficiency. It seems that the adsorption step is not very crucial for the bentazon photooxidation in the presence of either photocatalyst. It is possible that degradation of this herbicide takes place mainly in homogeneous phase by reacting with photogenerated •OH favorably produced at alkaline pH, which diffuse to the bulk of the solution after their formation at the surface of the semiconductor [28,29].

Fig. 5b shows an increase in the percentage of TOC reduction up to pH 5 for bentazon mineralization after 2 h of reaction, though this increase was higher for P25 than for ECT-1023t. This was followed by a decrease in the percentage of TOC reduction for both photocatalysts. The mineralization of bentazon was equally high at pH 5 for both photocatalysts. This behavior can be explained by the fact that the bentazon intermediates are photodegraded more easily at pH 5 for both photocatalysts, probably due to the greater adsorption of the photoproducts on the TiO<sub>2</sub> surface at this pH value.

### 3.4. Effect of photocatalyst load

The degradation rate as a function of the amount of photocatalyst is an important parameter [30,31]. The influence of the

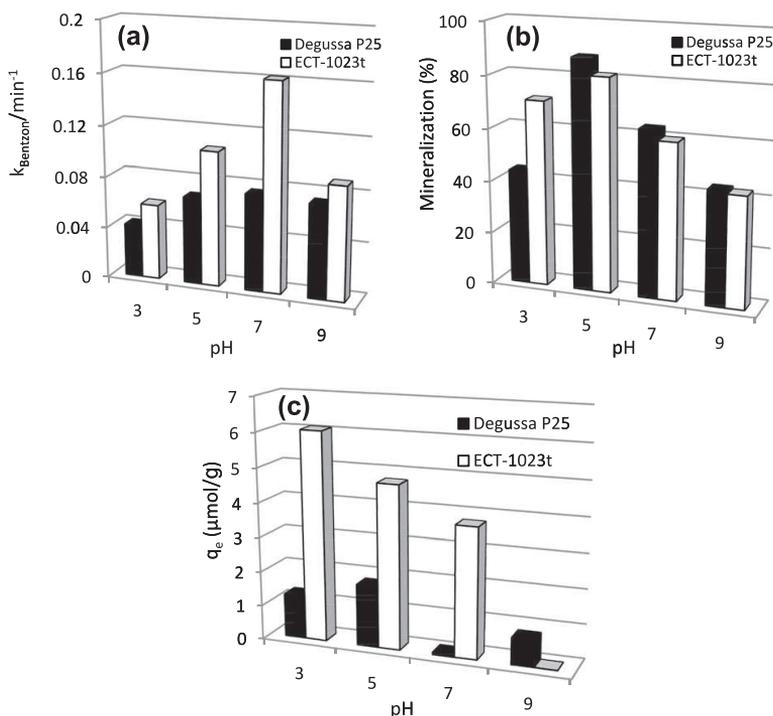


Fig. 5. (a) apparent initial rate constants of bentazon vs. pH. (b) % of mineralization after 2 h vs. pH for the two photocatalysts and (c) moles of bentazon adsorbed onto the two photocatalysts.

photocatalyst concentration on the degradation kinetics (Fig. 6a) and mineralization (Fig. 6b) of bentazon was investigated using respectively different concentrations of Degussa P25 and ECT-1023t varying from 0.5 to 6 g L<sup>-1</sup>. It can be seen from Fig. 6 that when using ECT-1023t the addition of photocatalyst markedly increases the  $k_{Bentazon}$  and mineralization of bentazon up to a concentration of 1 g L<sup>-1</sup> of photocatalyst, confirming the heterogeneous nature of the process. Above the amount of 1 g L<sup>-1</sup>, the influence of the photocatalyst was not very pronounced in the degradation and mineralization of bentazon. The same behavior is observed with Degussa P25, with a slight increase of  $k_{Bentazon}$  up to 1 g L<sup>-1</sup> of photocatalyst which was less marked than in the case of ECT-1023t. In all cases, the values of  $k_{Bentazon}$  obtained for ECT-1023t were higher than those for Degussa P25 at pH 7. The trend observed above the amount of 1 g L<sup>-1</sup> of photocatalyst is probably due to saturation in the adsorption of bentazon molecules, after which the addition of higher quantities of photocatalyst would have no effect on the removal efficiency. Another probable reason is due to the effects of light scattering and screening [4,32,33]. In this case, the tendency is an increase in particle agglomeration, resulting in a reduction in surface area available for light absorption and hence a drop in the photocatalytic degradation rate. Following these observations, we carried out all subsequent reactions at a photocatalyst concentration of 1 g L<sup>-1</sup>.

### 3.5. Effect of adding co-oxidants

#### 3.5.1. Effect of adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Several researchers have investigated the effect of the addition of electron acceptors such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> on the photocatalytic degradation of various organic compounds [34,35], with resultant enhanced formation of hydroxyl radicals as well as inhibition of

the electron/hole (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) pair recombination. Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has been observed to enhance the photocatalytic degradation rates of organic pollutants [36,37]. However, inhibitory effects have been observed caused by modification of the TiO<sub>2</sub> surface by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorption, scavenging the photogenerated holes and reacting with hydroxyl radicals [38]. In order to investigate the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, experiments were conducted by varying the initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the range from 0 to 10 mM. As seen in Fig. 7a, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inhibited the apparent rate constant of bentazon photocatalytic degradation ( $k_{Bentazon}$ ) over ECT-1023 suspensions: from 0 to 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the  $k_{Bentazon}$  decreased from 0.143 to 0.034 min<sup>-1</sup>.

The inhibitory effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was much less pronounced for P25 as photocatalyst: from 0 to 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the  $k_{Bentazon}$  decreased from 0.083 to 0.041 min<sup>-1</sup>. The formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during the photocatalytic degradation of organic compounds has been reported in many papers [39,40,15]. The difference in behavior between the two photocatalysts is probably due to the ECT-1023t photocatalysts providing greater production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> than P25, as observed by the authors of this paper in a previous study [15]. For this reason, the inhibitory effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is much more pronounced in the case of ECT-1023t. On the other hand, the percentage of TOC reduction fell relatively for both photocatalysts, varying from 63% to 50% for P25 and from 60% to 45% for ECT-1023t with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration ranging from 0 to 10 mM (Fig. 7b). When the synthetic solution was irradiated in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> but without photocatalyst, bentazon degradation and mineralization was negligible. When the same experiment was repeated in the dark, there was negligible bentazon degradation and mineralization.

#### 3.5.2. Effect of adding S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

Molecular oxygen, pure or in air, is commonly used for preventing electron-hole recombination in the photocatalytic process. In

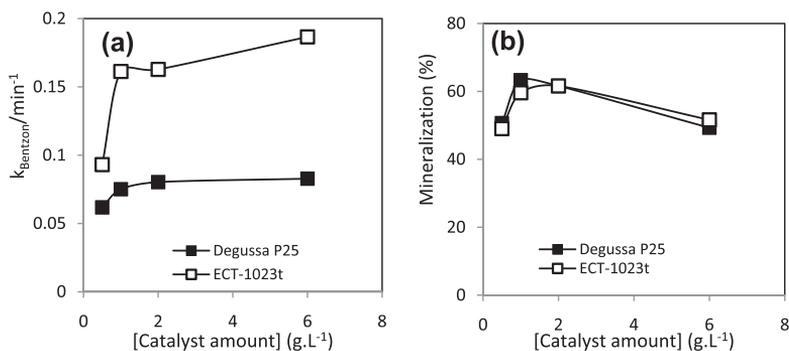


Fig. 6. (a) apparent initial rate constant of bentazon vs. photocatalyst concentration for Degussa P25 and ECT-1023t at pH 7. (b) % of mineralization after 2 h vs. photocatalyst concentration.

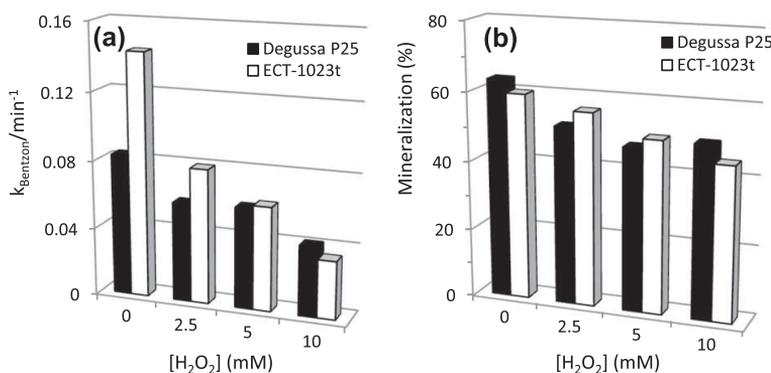


Fig. 7. (a) apparent initial rate constant of bentazon vs.  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration at pH 7. (b) % of mineralization after 2 h vs.  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration at pH 7.

order to compensate for the lack of oxygen caused either by consumption or slow oxygen mass transfer, the addition of inorganic oxidants to the semiconductor suspension such as  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  must be considered [26,41]. Peroxodisulphate ( $E^0 = 2.01$  V) can be a beneficial oxidizing agent in photocatalytic detoxification [42–44] as  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $E^0 = 2.60$  V) is formed from the oxidant compound by reaction with the photogenerated semiconductor electrons. The effect of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  addition on photocatalytic degradation of bentazon was studied by varying the initial concentration of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  from 0 to 29.4 mM. As seen in Fig. 8a, the peroxodisulphate had no significant effect on bentazon photodegradation at any of the concentrations studied for ECT-1023t and for P25. However, an increase in the percentage of mineralization with increasing  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  concentration was observed for both photocatalysts (Fig. 8b). For ECT-1023t, the TOC reduction rose from 60% to 94% and for P25 the increase was from 60% to 90% when adding 29.4 mM of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . This behavior is due to the beneficial effect of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  on the elimination of bentazon photoproducts.

When the synthetic solution of bentazon was irradiated in the presence of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  29.4 mM without photocatalyst, the  $k_{\text{bentazon}}$  reached a value of  $0.0443 \text{ min}^{-1}$ , corresponding to an elimination of 59.8% of the initial bentazon. When the same experiment was repeated in the dark (bentazon/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  process) there was negligible bentazon degradation. The percentage of TOC reduction was 18.8% with the bentazon/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  process. The rise in the percentage of TOC reduction with increasing concentration of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  was very slight when considering the contribution of the bentazon/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  process in the photocatalytic mineralization of bentazon and its photoproducts for P25 and ECT-1023t.

### 3.6. Identification of the main transient intermediates formed in water

The analysis of the intermediates formed by using both photocatalysts during the initial steps of the process was performed by LC-MS. The LC-MS analysis revealed the presence of three intermediates at different  $t_R$ . The photoproducts obtained together with their retention times and spectral characteristics are given in Table 2.

Three peaks have been found when extracting from the total ionic current the  $m/z$  255: this value is higher than that of the parent molecule and consistent with the hypothesis of formation of mono-hydroxylated products. However the fragmentation pattern of these three molecules allowed us to pinpoint the different position of the hydroxyl group. The mass spectrum of compound A ( $t_R = 2.46$  min) shows the presence of signals at  $m/z$  197 and 132. The fragment with  $m/z$  197 results from the loss of hydroxylated isopropyl group, likewise the fragment with  $m/z$  132 derives from the loss of the above mentioned group and the sulfur group. The second intermediate with  $m/z$  255 (compound B  $t_R = 3.77$  min) has a fragmentation pattern consisting of fragments at  $m/z$  191, 148 and 132. The fragment at  $m/z$  191 corresponds to a loss of  $\text{SO}_2$ , like to the previous isomer. The fragment at  $m/z$  148 derives from the loss of the isopropyl and sulfur dioxide. This fragment contains the hydroxylated group on aromatic ring, but it is not possible to specify the concrete position. The third intermediate found (compound C,  $t_R = 4.71$  min) having  $m/z$  255 has a fragmentation pattern consisting of fragments at  $m/z$  191, 148, 132 and 108. Thus, this compound is also a hydroxylated intermediate with the hydroxyl group on aromatic ring. In a previous study, only one of the two last intermediates was identified [45].

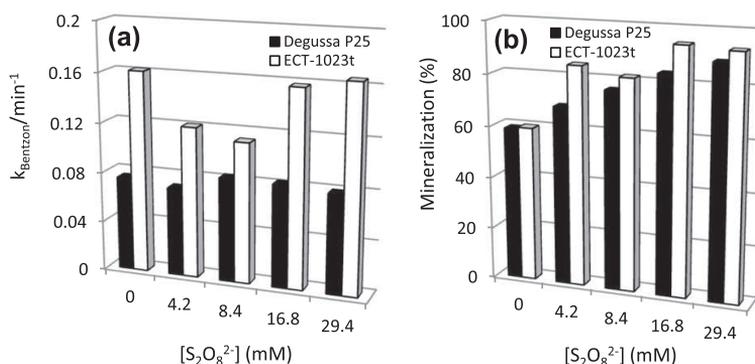


Fig. 8. (a) apparent initial rate constant of bentazon vs.  $S_2O_8^{2-}$  concentration at pH 7 (b) % of mineralization after 2 h vs.  $S_2O_8^{2-}$  Concentration at pH 7.

Table 2

Intermediates found in the earlier steps of bentazon degradation. Intermediate compounds formed from bentazon transformation and detected by LC/MS.

(m/z)	Possible structures of the transient intermediates	$t_R$ (min)	Fragment ions (collision potential)
255 A		2.46	132(18.5), 197(25)
255 B		3.77	132(25), 148(18.5), 191(18.5)
255 C		4.71	108(18.5), 132(25), 148(18.5), 191(18.5)

The area values of intermediates in Fig. 9 showed that the intermediates formed by hydroxylation of aromatic ring (compound B and C) are in highest concentration when ECT-1023t is used as catalyst. On the contrary, the hydroxylation of isopropyl group in bentazon (compound A) is the main pathway when P25 is used as catalyst. On the other hand, the persistence of the three intermediates is slightly more pronounced in the case of P25. The HPLC–UV analysis confirmed that A, B and C together are present in the initial steps of the photocatalytic oxidation process with the parental herbicide, and they further disappear at irradiation times after which bentazon is no more present in the reaction medium. The evolution of the three intermediates with both photocatalysts is consistent with toxicity on *V. fischeri* bacteria one at initial concentration of bentazon 0.1325 mM.

### 3.7. Evolution of sulfate and nitrate ions formed during photocatalytic degradation of bentazon with Degussa P25 and ECT-1023t

A comparative study was carried out of the evolution of sulfates (Fig. 10a) and nitrates (Fig. 10b) formed during photocatalytic oxidation of bentazon under UV light using P25 and ECT-1023t as photocatalyst. Sulphate ions in solution attained a concentration value of 9.84 ppm for ECT-1023t and 6.1 ppm for P25 after 5 h of

irradiation, which was 77.36% of the initial sulfate when using ECT-1023t as photocatalyst and 47.96% when using P25 (Fig. 10a). TOC reduction was about 75% for both photocatalysts, which for ECT-1023t is in accordance with the formation of sulfate ions. We think that the fraction of lost sulfate after 5 h of reaction for P25 is adsorbed onto the surface of the photocatalyst. The evolution of nitrates formed with photodegradation of 0.04 mM of bentazon is shown in Fig. 10b. A low initial bentazon concentration was chosen because of the slow formation of nitrate with the irradiation time. As can be seen in Fig. 10b, nitrate ions in solution attained a 48% conversion value after 30 min of irradiation for ECT-1023t and 48% for P25 after 1 h, indicating the mineralization of one atom of the organic nitrogen of the bentazon.

In view of these results, it appears that the photo-oxidation of the sulfur atom is carried out on the hydroxylated intermediates, and when its output is verified as sulfate, is when the photo-oxidized nitrogen atom to nitrate.

### 3.8. Toxicity bioassay on *V. fischeri*

Photocatalytic degradation of organic compounds can lead to the formation of final products which are more toxic than the

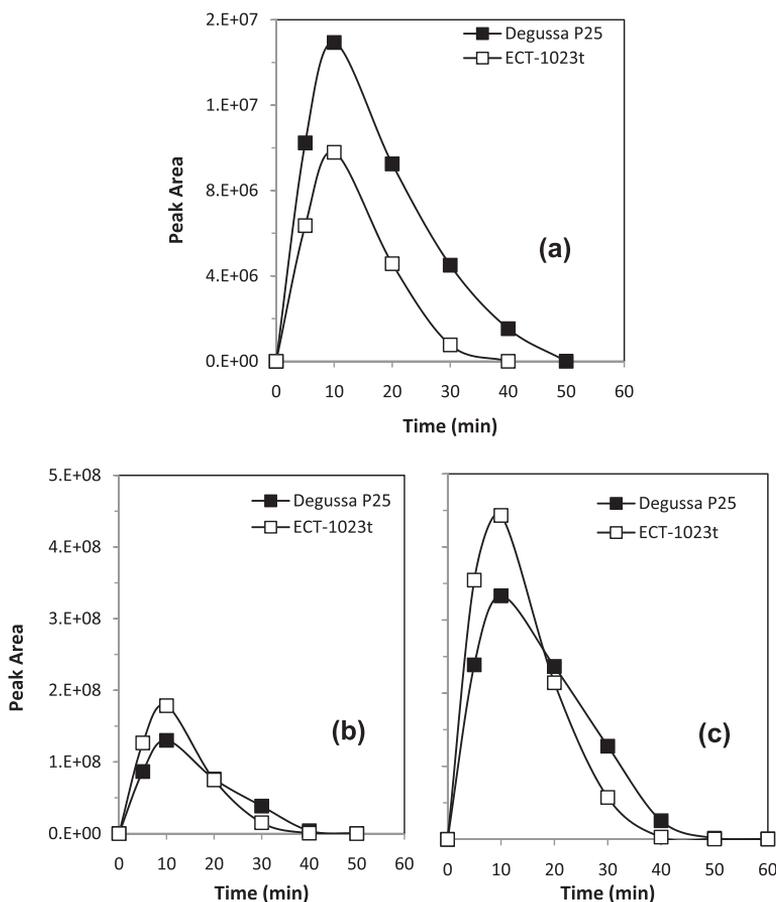


Fig. 9. Evolution of intermediates as a function of irradiation time in the photocatalytic experiments in water for Degussa P25 and ECT-1023t: (a) A m/z 255, (b) B m/z 255 and (c) C m/z 255.

parental compound. For this reason, toxicity tests should be carried out to measure the efficiency of a treatment.

The results of a comparative study of changes in toxicity during the photocatalytic treatment of bentazon (0.1325 mM) with P25 and ECT-1023t are shown in Fig. 11a. An increase in toxicity is observed in the first minutes for both photocatalysts. The increase is only slight for P25 (from 28.58% to 31.45% of bioluminescence inhibition), but is more significant for ECT-1023t (from 28.58% to 46.94% of inhibition). This trend is due to the higher photodegradation of bentazon with ECT-1023t than with P25, with a consequent higher formation of toxic intermediates for ECT-1023t. After 30 min of treatment, toxicity fell to 14.75% of bioluminescence inhibition for ECT-1023t and 21.14% for P25. Toxicity was eliminated after 50 min of treatment with ECT-1023t, whereas it was 6.5% at the same time of treatment with P25.

The same study was carried out with a higher initial concentration of bentazon (0.265 mM) and the same trend was observed for ECT-1023t and P25, as seen in Fig. 11b: an increase in toxicity with both photocatalysts in the first minutes of treatment (from 52% to 73% of bioluminescence inhibition for both photocatalysts), leading finally to a 72% and 33% reduction in toxicity for ECT-1023t and P25, respectively, after 2 h of irradiation.

### 3.9. Toxicity bioassay on *L. minor*

Toxicity changes depend on the nature of the organism. The toxicity effect could be more or less intense depending on the nature of the organism. For this reason, it is recommended to use more than one toxicity test to measure the efficiency of a photocatalytic treatment. A second standardized method known as the *L. minor* toxicity test was chosen for comparison purposes with the *V. fischeri* test. A comparative study of changes in toxicity during the photocatalytic treatment of bentazon (0.265 mM) with P25 and ECT-1023t is shown in Fig. 12.

As can be observed, with initial bentazon concentration of 0.265 mM high toxicity to *L. minor* was not observed at any of the irradiation times, and its degradation products are even less toxic compounds. With the same concentration of bentazon (0.265 mM), high toxicity to *V. fischeri* bacteria was observed during photocatalytic treatment. It can therefore be concluded that the *V. fischeri* bacteria are more sensitive than the *L. minor* organism to the toxic effect of bentazon and its degradation products. A higher concentration of bentazon is probably required to observe a toxic effect of this herbicide and its photoproducts on *L. minor* organisms.

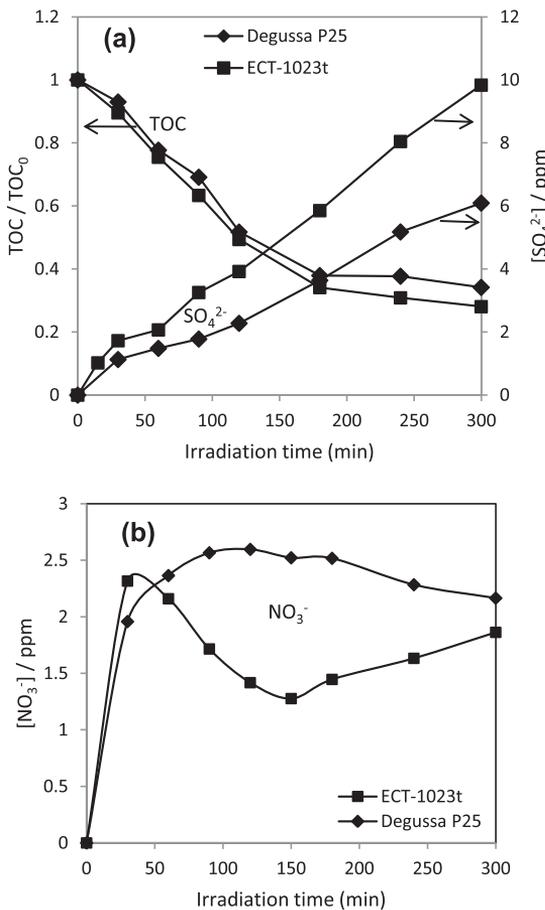


Fig. 10. (a) Concentration profile of TOC and sulfate ions during degradation of 0.1325 mM of bentazon in the presence of Degussa P25 and ECT1023t at pH = 7. (b) Concentration profile of nitrate ions during degradation of 0.04 mM of bentazon in the presence of Degussa P25 and ECT1023t at pH = 7.

4. Conclusions

A comparative study of two different types of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic removal of the herbicide bentazon from contaminated water clearly reveals a higher rate of degradation and faster detoxification for the home-made ECT-1023t than for the commercial P25. Indeed, the apparent initial rate constant of bentazon degradation was 2 times higher for ECT-1023t than for P25 at the optimal pH value (pH = 7). The photocatalytic removal and mineralization of Bentazon was influenced by the irradiation time, the pH of the medium, the concentration of the photocatalyst and the concentration of the oxidizing agent. The ECT-1023t photocatalyst was more efficient than P25 at all pH values and photocatalyst concentrations. From FTIR studies, it seems that the interaction of bentazon with both photocatalysts occurred through the SO<sub>2</sub> group. The most efficient photocatalyst for the detoxification of treated solution was ECT-1023t when marine bacteria *V. fischeri* were used as the test organism. When using an initial 0.265 mM bentazon concentration, the evolution of toxicity saw a 72% reduction in the percentage of bioluminescence inhibition after 2 h of irradiation for ECT-1023t and only a 33% reduction for P25 at the same time treatment time. The toxicity effect of treat-

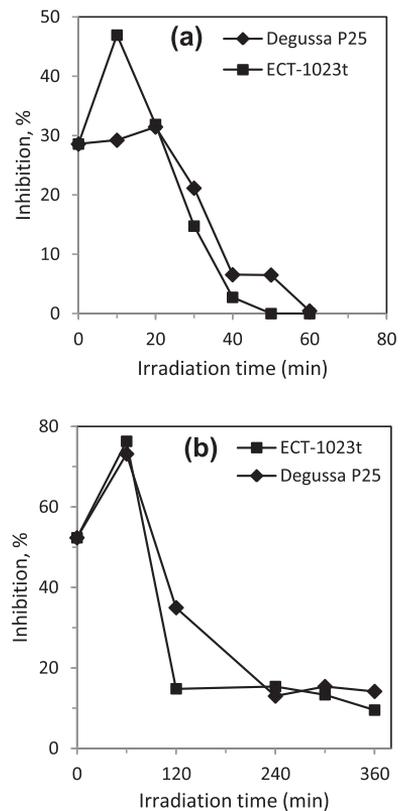


Fig. 11. (a) Changes in the % of bioluminescence inhibition of *V. fischeri* at different irradiation times using Degussa P25 and ECT-1023t, C<sub>0</sub> = 0.1325 mM. (b) Changes in the % of bioluminescence inhibition of *V. fischeri* at different irradiation times by using Degussa P25 and ECT-1023t, C<sub>0</sub> = 0.265 mM.

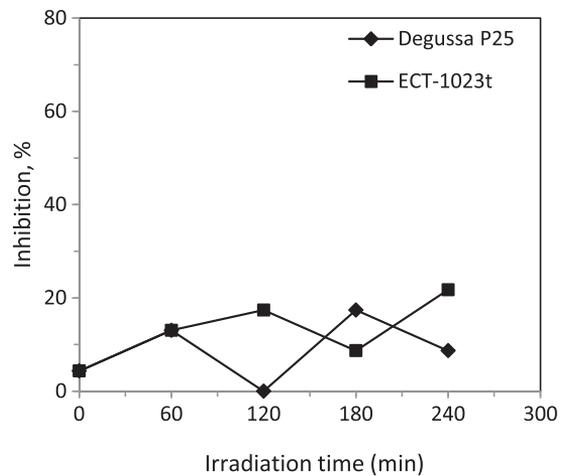


Fig. 12. Toxicity towards *L. minor* at different irradiation times using Degussa P25 and ECT-1023t, C<sub>0</sub> = 0.265 mM.

ted samples was more significant on the *V. fischeri* bacteria than on the *L. minor* organisms.

## Acknowledgments

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement No. 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2008-05961-C02-02 and the Spanish Ministry of Foreign Affairs and Cooperation for their financial support to Mr. E.I. Seck.

## References

- [1] Water Research Institute Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin, 1995 and Projected Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin, 2025.
- [2] I. Serageldin, World Commission on Water for the 21st Century, 1999.
- [3] D. Robert, S. Malato, *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 85–97.
- [4] N. Daneshvar, M. Hejazi, B. Rangrangy, A.R. Khataee, *J. Environ. Sci. Health B* 39 (2004) 285–296.
- [5] M. Muccinelli, *Prontuario dei Fitofarmaci, Edagricole, Bologna*, 1986.
- [6] D.P. Morgan, *EPA 540/9-80-005*, 1982, p. 84.
- [7] D.P. Morgan, *EPA-540/9-88-001*, 1989.
- [8] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [9] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [10] C.G. da Silva, J.L. Faria, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 155 (2003) 133–143.
- [11] C.G. Silva, W.D. Wang, J.L. Faria, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 181 (2006) 314–324.
- [12] A. Fujishima, T.N. Roa, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21.
- [13] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [14] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 184–188.
- [15] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío, M. Macías, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (1–2) (2010) 346–354.
- [16] A.G. Agrios, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 180 (2006) 130–135.
- [17] J. Ryu, W.Y. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 294–300.
- [18] B. Tryba, M. Toyoda, A.W. Morawski, R. Nonaka, M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 163–168.
- [19] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbini, E. Borgarello, *Chemosphere* 18 (1989) 1437–1445.
- [20] R. Pourata, A.R. Khataee, S. Aber, N. Daneshvar, *Desalination* 249 (2009) 301–307.
- [21] American Public Health Association, 2005, pp. 8–63.
- [22] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque, *Catal. Today* 124 (2007) 133–148.
- [23] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 81–89.
- [24] A.G. Agrios, Pierre Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 180 (2006) 130–135.
- [25] H.K. Singh, M. Saquib, M. Haque, M. Muneera, D. Bahnemann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 66–72.
- [26] M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4765–4770.
- [27] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 1–11.
- [28] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178.
- [29] C. Jaussaud, O. Paissé, R. Fauré, *J. Photochem. Photobiol. A* 130 (2000) 157.
- [30] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494.
- [31] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003).
- [32] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 311–330.
- [33] N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 91–98.
- [34] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 192–198.
- [35] A.M.T. Silva, E. Noulfi, N.P. Kekoukoulotakis, D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 11–22.
- [36] S. Malato, J. Blanco, M. Maldonado, P. Fernández-Ibañez, A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 163–174.
- [37] I. Poullos, E. Micropoulou, R. Panou, E. Kostopoulou, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 345–355.
- [38] S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [39] S. Yesodharan, V. Ramakrishnan, J.C. Kuriacose, *Ind. J. Chem.* 19A (1980) 402–406.
- [40] S. Yesodharan, V. Ramakrishnan, J.C. Kuriacose, *Ind. J. Chem.* 21A (1982) 468–472.
- [41] M. Haque, M. Muneer, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 443–448.
- [42] S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [43] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Chemosphere* 38 (5) (1999) 1145–1156.
- [44] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Water Sci. Technol.* 40 (4–5) (1999) 123.
- [45] M. Davezza, D. Fabbri, E. Pramauro, A. Bianco Prevot, *Chemosphere* 86 (2012) 335–340.



# SOLAR PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF HERBICIDES FROM REAL WATER BY USING SOL-GEL NANOCRYSTALLINE SYNTHESIZED TiO<sub>2</sub>: OPERATIONAL PARAMETERS OPTIMIZATION AND TOXICITY STUDIES

E.I. Seck\*, J.M. Doña-Rodríguez\*, C. Fernández-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, M.J. Hernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz and J. Pérez-Peña

Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía Aplicada al Medioambiente-FEAM (Unidad Asociada al ICMSE-C.S.I.C.), CIDIA-Dept. de Química, Edificio Central del Parque Científico Tecnológico, Universidad de Las Palmas De Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017, Las Palmas, Spain, Tel.: +34 928457299; Fax: +34 928457397.

## Abstract

A comparative study of the photocatalytic activity of two different TiO<sub>2</sub> catalysts in the solar photocatalytic oxidation, mineralization and detoxification of waters containing herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), bentazon and toxic intermediates has been performed in a Pilot Plant Scale Photoreactor. Commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) and TiO<sub>2</sub> synthesized by citrate sol-gel method (ECT-1023t) have been selected as photocatalysts. The optimal basic operational parameters to eliminate these herbicides and toxic intermediates have been established for both catalysts at laboratory scale. ECT-1023t showed better photocatalytic activity than the commercial Degussa P25 at solar pilot plant scale with both herbicides in real water at natural pH (6.8-7.8) without any additive. The toxicity of the treated solutions was evaluated using the Microtox test based on the inhibition of bioluminescence of the bacteria *Vibrio fischeri*. The toxic effect of the main intermediate of 2,4-D, the 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), is higher than the parental herbicide. Acute toxicity of 2,4-D and intermediates (2,4-DCP) was reduced during the photocatalytic treatment by using ECT-1023t as photocatalyst. Longer times were necessary to obtain similar results when using P25 as photocatalyst. No inhibitory growth effect of the herbicide bentazon and its photoproducts on *Vibrio fischeri* bacteria bioluminescence was observed for either photocatalyst in any of the irradiated samples collected at predetermined times using initial concentration of the herbicide 0.1325 mM.

**Keywords:** 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, Bentazon, Photocatalysis, ECT-1023t, *Vibrio fischeri*, Solar Pilot Plant

\*Corresponding authors: Tel.: +34 928457301; fax: +34 928457397

E-mail addresses: [seck36@yahoo.fr](mailto:seck36@yahoo.fr), [jdona@dqui.ulpgc.es](mailto:jdona@dqui.ulpgc.es)

## 1. Introduction

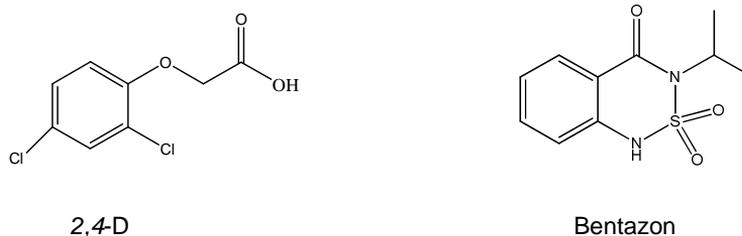
Agrochemical contamination of water by organic compounds is one of the most critical problems faced throughout the world. Many areas of the world also suffer from insufficient availability of clean water. According to the World Resource Institute, 41.2% of the world's population lives in water stress areas in 1995 and will be a 47.9% in 2025 [1]. It is clear that the recycling and reuse of wastewater is becoming more and more essential [2]. The agricultural chemicals 2,4-D and bentazon are extensively used for the control of dicotyledonous weeds and sedges in cereal crops [3,4]. These herbicides are considered to be potentially dangerous to both animals and humans. 2,4-D is a well known endocrine disruptor [5]. It's biodegradability is extremely low and it has been detected as a major contaminant in effluents from both subterranean and superficial waters [6,7]. It has been reported that the persistence of bentazon in soil is of 2-3 months [8]. It has also been stated that its injection on humans has caused vomiting diarrhea, dyspnea, tremors and weakness and that it is suspected of being irritating to eyes and respiratory tract [9,10]. Solar Photocatalysis, an advanced oxidation technology employing semiconductors as photocatalysts is a promising method for the elimination of organic pollutants in water [11-14]. It is essentially based on the generation of electron-hole pairs at the semiconductor surface upon irradiation of the photocatalyst with visible or UV light having energy higher than its band gap. The generated holes can oxidize adsorbed water or hydroxide ions resulting in strong oxidizing agents, in particular OH radicals, which can attack the organic compounds leading to partial or complete mineralization of a wide variety of starting organic molecules. Utilization of solar energy as a photon source for wastewater treatment can reduce the problems of expensive artificial light source costs and slow oxidation kinetics [15, 16]. However, TiO<sub>2</sub> photocatalytic processes using sunlight requires additional operations for recovering and regenerating the solid photocatalyst after treatment due to deactivation. For these reasons, solar photooxidation reactions are usually carried out using Compound Parabolic Collectors (CPC) [17].

Titanium dioxide in suspension has been extensively employed as a catalyst in wastewater treatment [18,19]. The commercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 is extensively used as a standard in photocatalysis due to its high photoactivity, non-toxic nature and stability [20, 21]. However, commercial titania has certain limitation in its use characteristics (particle size, mixture of crystalline structures). Indeed the P25 catalyst (band gap energy 3.2 eV) absorbs light mostly in the UV region; however the solar spectrum presents low intensity in the UV range, which limits its use under solar light. The sol-gel

process is an attractive method for obtaining more effective TiO<sub>2</sub> [22]. In a previous study, the synthesis of a high photoactive TiO<sub>2</sub> (ECT-1023t) to removal phenolic compounds from water was successfully reached by our group [23]. This material, synthesized by sol-gel hydrolysis precipitation of titanium butoxide, has a higher particle size than Degussa P25. It's structure seems to be an important parameter in the photooxidation of phenolic compounds.

In a recent study, sunlight photocatalytic mineralization of 500 L of a simulated wastewater containing 0.10 mM of 2,4-D by the conventional UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and by the combined UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> method has been studied by Oyama and co-workers [24, 25].

In this work, we compared the commercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and ECT-1023t on the solar photocatalytic detoxification of real waters contaminated by the herbicides 2,4-D and bentazon, respectively, in a CPC Pilot Plant Photoreactor. The optimization of operational parameters as the effect of pH, initial concentration of pollutant was examined at laboratory scale. The influence of concentration of photocatalyst was examined at solar pilot plant scale. The degree of mineralization was evaluated and the detoxification efficiency of the photocatalytic treatment in real water with both types of TiO<sub>2</sub> was assessed using marine bacteria *Vibrio fischeri*.



**Scheme 1.** Chemical structure of 2,4-D and bentazon

## 2. Experimental

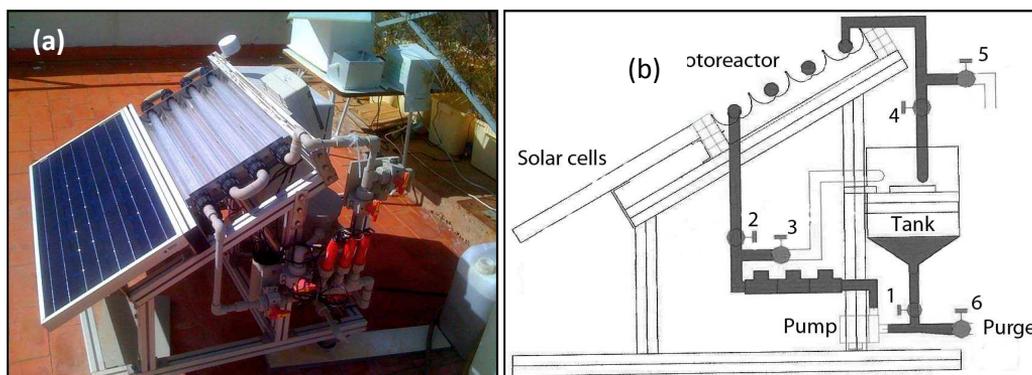
### 2.1. Solar Pilot Plant Photoreactor

The photoreactor used (Fig. 1) for all the experiments, a SOLARDETOX ACADUS-2010 MODEL by Ecosystem SA, consisted of a CPC module (total irradiated surface 0.248 m<sup>2</sup>) inclined at a 28° N (local latitude of Las Palmas de Gran Canaria) and 4 borosilicate glass tubes (inner diameter, 30,6 mm; length, 750 mm) connected in series. The total volume of aqueous suspension in the reactor was 5 L and consists of 1.8 L in the Pyrex tubes that represent the total irradiated volume. The suspension flow

was  $6 \text{ L min}^{-1}$  during all the run using a PANWORLD 5PX-D pump. The pH of the dissolution was measured with a MULTIMETER 44 from Crison, SA. Solar ultraviolet radiation was measured with a UV-A radiometer (ACADUS 85-PLS) mounted on the experimental pilot plant at the same angle as the CPC's. The radiometer provides the incident instantaneous UV-A radiation per area unit ( $\text{W/m}^2$ ) and with an LS-3200 integrator, the accumulated energy  $E(t)$  received by the total irradiated surface of the photoreactor (in  $\text{W}\cdot\text{h}$ ). The relationship between the experiment duration time ( $\Delta t$ ), the total volume of the reactor ( $V$ ), the average instantaneous irradiance flux during the time  $\Delta t$  ( $UV$ ), the collector surface ( $A$ ) and the accumulated energy  $E(t)$  is:

$$E(t) = E(t_0) + \Delta t \cdot \overline{UV} \cdot \left( \frac{A}{V} \right) \quad (1)$$

For the experiments, the solution of organic compound containing the  $\text{TiO}_2$  powder was first added to the tank and then made to circulate in the reacting system with the collectors covered during 30 min for achieving constant concentration throughout the system and total adsorption of the organic compound over the catalyst. After this time, the cover is removed and samples are collected at fixed intervals of time. All experiments were carried out at natural pH of the solution (7.8). The initial concentration of 2,4-D and Bentazon was respectively 0.265 and 0.1325 mM and the total volume of aqueous solution was 5 L. Two different types of  $\text{TiO}_2$  catalysts were used in order to compare them: the commercial Degussa P25 and a nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  synthesized at laboratory (ECT-1023t).



**Fig 1.** (a) Photograph and (b) hydraulic design of the CPC solar photoreactor module

## 2.2. Photoreactor and light source at Laboratory scale

At Laboratory scale, all irradiation experiments were carried out in an aerated 250 cm<sup>3</sup> cylindrical Pyrex batch photoreactor. A 60 W Solarium Philips HB175 equipped with four 15 watt Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm) (9 mW·cm<sup>-2</sup>) was used as light source. The mixture of herbicide and TiO<sub>2</sub> powder was continuously stirred and air-bubbled (400 mL/min) at room temperature.

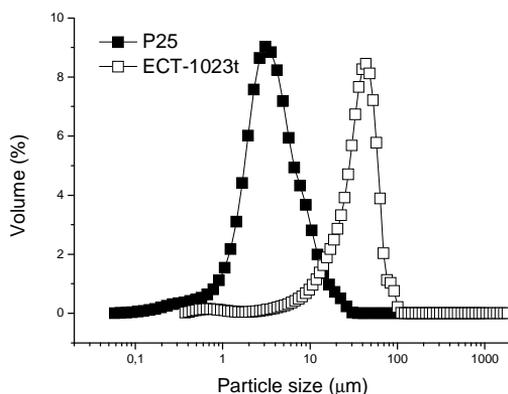
## 2.3. Chemicals and Analysis

Analytical reagent grade 2,4-D (scheme 1) with purity 97% was obtained from Aldrich and the Bentazon (scheme 1) from BASF (99.9%). Titanium dioxide (Degussa P25) and ECT-1023t were used as photocatalysts. Band-gap, surface area, crystalline size and anatase-rutile phase ratios for the two different catalysts are reported in Table 1. BET surface area measurements were carried out by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K using a Micromeritics Gemini 2375 instrument. UV-Vis spectra were measured on a Cary 5 (Varian) apparatus, equipped with an integrating sphere, and using Poly Tetra Fluoro Ethylene (PTFE) as reference. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (K) by means of the Kubelka-Munk function ( $F(R_{\infty})$ ). Band gap values were obtained from the plot of the modified Kubelka–Munk function ( $F(R_{\infty}) E$ )<sup>1/2</sup> vs the energy of the absorbed light E. X-ray diffraction (XRD) was carried out using a Siemens D-500 diffractometer (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5432 \text{ \AA}$ ). Crystallite sizes in the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding X-ray diffraction peaks by using the Scherrer equation. Peaks were fitted by using a Voigt function.

**Table 1.** Band-gap, surface area, crystalline size and percentage of anatase-rutile phases for the Degussa P25 and ECT-1023t.

Catalyst	Anatase (A)/rutile (R) ratio	Crystalline size (nm) (A)	Crystalline size (nm) (R)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Band-gap (eV)
Degussa P25	80% A/20% R	22	25	52	3.18
ECT-1023t	89–94% A/11–6% R	57.0	86.3	18.3	2.97

The real particle size distribution of each suspension, measured under experimental conditions using light scattering technique, showed a particle size of 3  $\mu\text{m}$  and 39  $\mu\text{m}$  for P25 and ECT-1023t, respectively (Fig.2). A Beckman Coulter LS 13320 particle size analyzer equipped with a Universal Liquid Module was used along with the Fraunhofer optical model. The ECT-1023t was prepared by citrate sol-gel method and calcined at 1023K. The method of synthesis, as well as the characterization and photoactivity of this photocatalyst with phenolic compounds were reported in a previous paper [23].



**Fig 2.** Particle size distribution of P25 and ECT-1023t

The real water used for all experiments was analyzed at laboratory and different ions were detected and depicted in Table 2. In this Table, bicarbonates, nitrates and sulfates was identified as major anions in this water and sodium and calcium as major cations. The Total Organic Carbon of this water was about 3.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and the pH 7.8. Analytical grade sulphuric acid was used for acidification. The conductivity of the water was about 126.8  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  at 22  $^{\circ}\text{C}$  and the turbidity lesser than 0.5 NTU.

**Table 2.** Ionic composition ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) of real water used for experiments

$\text{Cl}^{-}$	$\text{NO}_2^{-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^{-}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^{+}$
21.88	0.17	0.33	9.31	79.3	18.92	4.54	7.95	2.35

During degradation experiment, samples were withdrawn from the reactor at different reaction times and filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  pore size membrane PTFE filter. The 2,4-D and the bentazon concentrations in solution respectively were determined by a HPLC equipped with a DAD (Diode Array Detector). The wavelength was established at 214 nm for 2,4-D and at 225 nm for bentazon. The remaining concentrations of the organic compounds at different reaction times were measured using a Supelco Discovery C18 column (25 cm x 4.6 mm ID, particles size 5  $\mu\text{m}$ ). The mobile phase for 2,4-D was 70% methanol and 30% phosphoric acid buffer at pH=2.3. For bentazon it was a 50% acetonitrile and 50% of phosphoric acid 0,1%. The extent of mineralization was determined using a TOC analyzer (TOC-VCSN, Shimadzu). A Dionex Ion Chromatography was used to determine the chloride concentrations for 2,4-D and the sulphates and nitrates concentrations for bentazon. Turbidity of aqueous solutions was measured by using a TB1 Turbidimeter from VELP Scientifica.

#### *2.4. Toxicity analysis with *Vibrio fischeri**

The Microtox chronic toxicity test based on the reduction of bioluminescence of the marine bacteria, *Vibrio fischeri*, as the test organism was used. Freeze-dried bacteria, reconstitution solution (2% wt sodium chloride) and activation solution (20% sodium chloride) were purchased from Aboatox. Samples were analyzed by the Microtox® bioassay according to the procedure in the Microtox® system operating manual (Standard: UNE-EN-ISO 11348-3:1998). Toxicity, respectively of the initial 2,4-D and bentazon solutions and several irradiated samples collected at predetermined times (at different accumulated energy) from the tank, was measured following direct exposure of the sample to the bacterial suspension (15 min at 15 °C).

### **3. Results and discussion**

#### *3.1. Effect of pH at Laboratory scale*

In our previous works the photocatalytic degradation of 2,4-D and bentazon with Degussa P25 and ECT-1023t at some different reaction pH values between 3 and 9 has been studied at laboratory scale [26, 27]. In Table 3, the pseudo-first order rate constant of 2,4-D and bentazon degradation ( $k$ ) and the percentage of mineralization after 2h as a function of the pH are depicted for both photocatalysts.

**Table 3.** Pseudo-first-order rate constant ( $k$ ) of pollutant degradation and % of mineralization for 2,4-D (0.53 mM) and bentazon (0.1325 mM) at different pH values using P25 and ECT-1023t,  $[TiO_2]= 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

2,4-D				Bentazon					
pH	Degradation		Mineralization		pH	Degradation		Mineralization	
	$k\text{ (min}^{-1}\text{)}$		%TOC reduction			$k\text{ (min}^{-1}\text{)}$		%TOC reduction	
	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	P25	ECT-1023t	
3	0.067	0.043	77.23	62.37	0.041	0.058	43.57	70.75	
5	0.023	0.034	78.24	74.5	0.068	0.105	87.58	81.25	
7	0.022	0.040	49.28	58.22	0.075	0.161	63.32	59.6	
9	0.028	0.051	26.76	48.19	0.073	0.088	43.59	42.6	

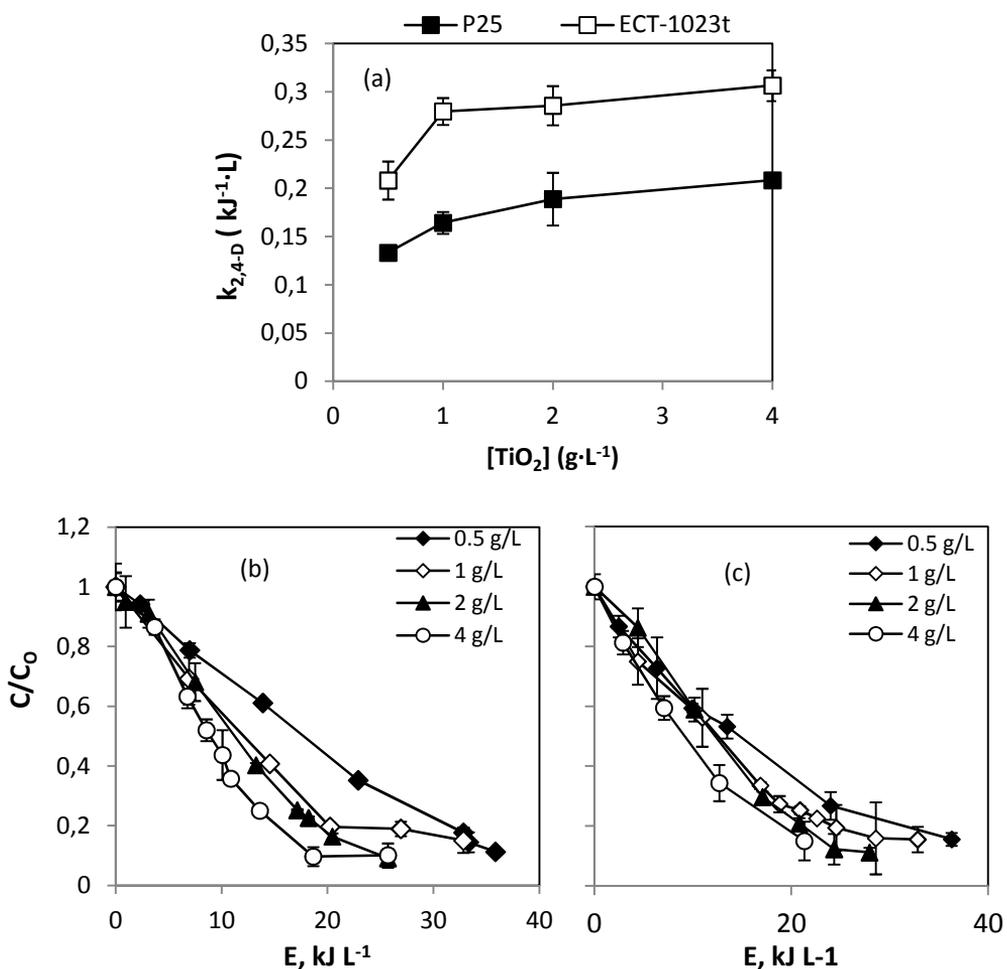
In the case of 2,4-D, a gradual decrease of  $k$  with increasing the pH value occurs with P25, while with ECT-1023t an almost constant value of  $k$  with increasing pH value is noticed. TOC reduction is more important at pH 5 and similar for both catalyst due to that the main photodegraded intermediate of 2,4-D (2,4-DCP) is faster photodegraded at pH 5 [26, 28].

For bentazon, a drastic increase of  $k$  with increasing the pH occurs for ECT-1023t up to pH 7 followed by a decrease of  $k$  above that value. The same behavior is observed for P25 but with a slight increase of  $k$  with increasing pH up to pH 7 and constancy in the  $k$  value above pH 7. However the  $k$  value is higher for ECT-1023t than for P25 at all pH values studied. For bentazon mineralization after 2h of reaction, an increase of the percentage of TOC reduction was noticed up to pH 5 more important for P25 than for ECT-1023t and then a decrease of the percentage of TOC reduction for both photocatalyst. This behavior can be explained by the fact that the bentazon intermediates are photodegraded more easily at pH 5 value using both photocatalysts, probably due to the greater adsorption of the photoproducts on the  $TiO_2$  surface at this pH value.

In conclusion, at natural pH of real water (6-8), ECT-1023t is more efficient photocatalyst than the commercial P25 in the oxidation and mineralization of both herbicides and there toxic intermediates.

### *3.2. Effect of catalyst loading on 2,4-D degradation at Solar Pilot Plant scale*

In order to find the optimum catalyst loading for ensuring total absorption of efficient photons [29,30], the degradation and mineralization of real water containing 2,4-D at natural pH (7.8) under solar radiation was investigated varying the amount of P25 and ECT-1023t photocatalysts from 0.5 to 4 g·L<sup>-1</sup> of respectively. It could be seen from Fig. 3a that when using ECT-1023t the addition of catalyst improves the rate of degradation of 2,4-D up to a concentration of 1 g·L<sup>-1</sup>, confirming the heterogeneous nature of the process.. Above 1 g·L<sup>-1</sup> of photocatalyst the influence was not much pronounced. This trend after 1 g·L<sup>-1</sup> can be attributed to the light scattering effect by TiO<sub>2</sub> dispersion leading to a reduction of the surface area available for light absorption and hence a drop in the photocatalytic degradation rate. [31, 32]. Another probable reason is the saturation in the adsorption of 2,4-D molecules, after which the addition of higher quantities of photocatalyst would have no effect on the removal efficiency. The same behavior is observed when using P25 with a less pronounced increase of the rate of degradation from 0.5 to 1 g·L<sup>-1</sup> of catalyst. However the rate constant of degradation of 2,4-D is higher with ECT-1023t than with P25 at all photocatalyst concentration tested. On the other hand, the influence of TiO<sub>2</sub> loading shows an increase on the rate of mineralization with increasing the amount of catalyst up to 1 g·L<sup>-1</sup> for both catalysts (Fig. 3b and 3c). However, a slight increasing on the rate of mineralization is observed from 2 to 4 g·L<sup>-1</sup>. From an economic point of view, this increase does not justify the use of this amount of catalyst.



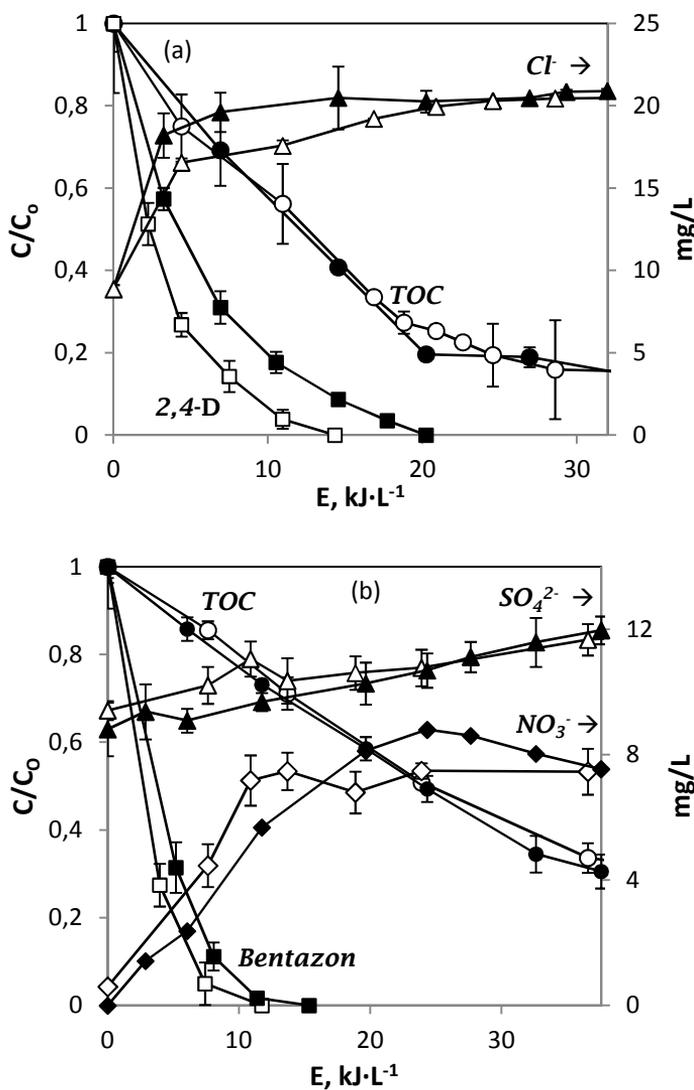
**Fig. 3.** Influence of  $TiO_2$  loading ( $0.5\text{--}4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) on apparent initial rate constant of degradation of 2,4-D (a). Effect of catalyst loading on mineralization of 2,4-D ( $0.265\text{ mM}$ ) using Degussa P25 (b) and ECT-1023t (c) at natural pH. Experiments performed in triplicate.

### 3.3. Degradation and Mineralization of 2,4-D and bentazon at Solar Pilot Plant Scale

Photocatalytic degradation of both herbicides was carried out at natural pH (7.8) with  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  of catalyst in order to compare the commercial P25 and ECT-1023t. As can be seen in Fig. 4a, the degradation rate of 2,4-D at solar pilot plant scale is faster when using ECT-1023t than when using P25 at natural pH (initial value=7.8): only  $14\text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  of accumulated energy was necessary for complete removal of 2,4-D with ECT-1023t while with P25 it was about  $20\text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ . The same trend was observed at laboratory scale, in the range of pH from 5 to 9. This trend can be explained by the fact that to degrade 2,4-D

with P25 a previous adsorption step must occur, which is not necessary with ECT-1023t as demonstrated in our previous studies at laboratory scale [26]. During all the photocatalytic process the pH was in the range 6.8-7.8. Dechlorination and mineralization of 2,4-D showed a similar evolution during the photocatalytic process for both catalysts. About 50% of conversion of ion chloride is achieved at  $7 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  of accumulated sunlight energy for ECT-1023t and P25.

For bentazon removal (Fig. 4b), ECT-1023t showed also higher photocatalytic activity than the commercial P25:  $11 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  of accumulated energy was necessary for complete oxidation of the herbicide with ECT-1023t while it was  $15 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  for P25. The same trend was observed at laboratory scale [27]. A possible explanation is that degradation of bentazone takes place mainly in homogeneous phase by reacting with photogenerated  $\bullet\text{OH}$  favorably produced at alkaline pH, which diffuse to the bulk of the solution after their formation at the surface of the semiconductor [27, 33, 34]. For bentazon mineralization, a similarity was noticed between the curves of TOC and the evolution of sulfates for both catalysts. Only a 30% of conversion of sulfate ions contained in bentazon molecule was achieved at  $36 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  of accumulated energy for both catalysts corresponding to a 70% of TOC reduction and the elimination of one atom of nitrogen. For nitrate ions, a conversion of 50% was achieved at  $10 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  for ECT-1023t while with P25,  $20 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  were necessary to obtain the same conversion. In both cases the optimal conversion of nitrates coincides with bentazon disappearance.

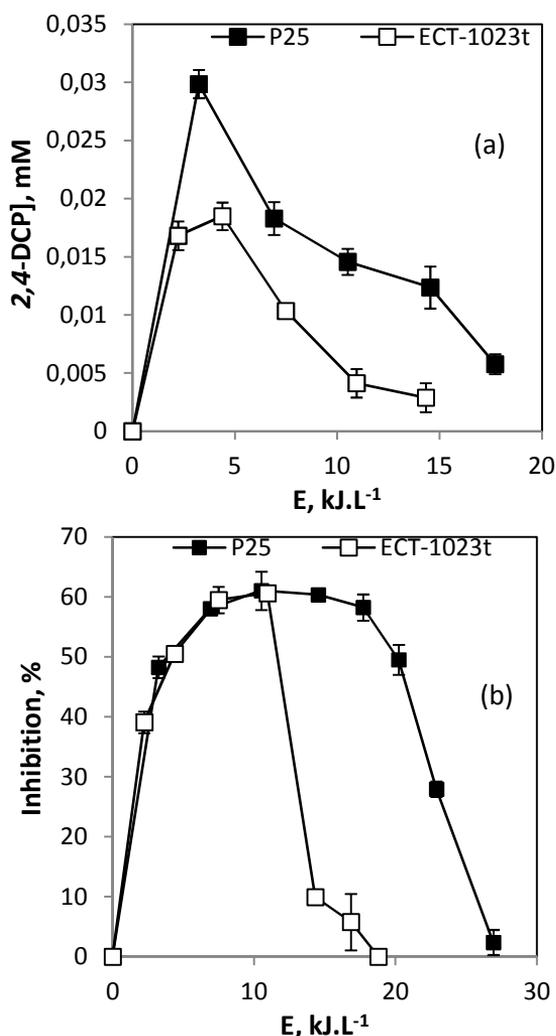


**Fig. 4.** Solar photocatalytic degradation and mineralization of 0.265 mM of 2,4-D (a) and 0.1325 mM of bentazon (b) and evolution of chloride, nitrate and sulphate ions formed using P25 (filled symbols) and ECT-1023t (empty symbols) at natural pH ( $[\text{TiO}_2]=1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Experiments performed in triplicate.

### 3.4. Toxicity Studies

The evolution of the main toxic intermediate of the degradation of 2,4-D (2,4-DCP) reach a higher concentration when using P25 than when using ECT-1023t (Fig. 5a). This trend can be explained by the faster elimination of this intermediate with ECT-1023t. Similar result was obtained during degradation of 2,4-D with both catalyst at laboratory scale. On the other hand, as can be seen in Fig. 5b, toxicity studies showed

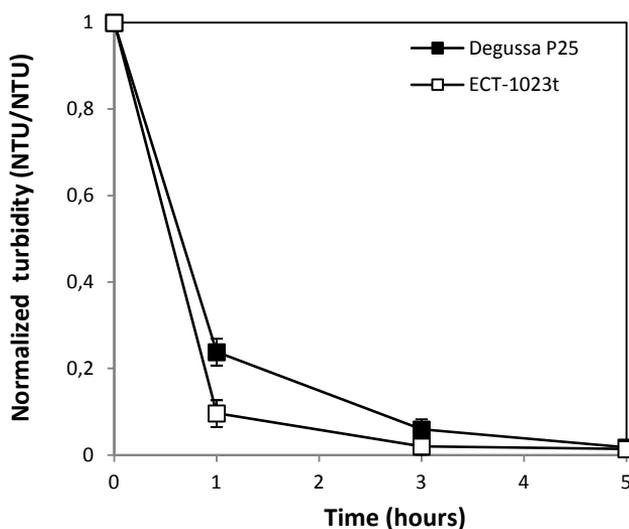
faster detoxification during the photocatalytic treatment with ECT-1023t than with the commercial P25. Indeed, only  $18 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  of sunlight accumulated energy was necessary for complete detoxification with ECT-1023t while it was  $27 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$  with P25. The similarity between the curve profiles of evolution of 2,4-DCP formed and toxicity evolution during the photocatalytic process suggests that the total detoxification of samples is closely related to the elimination of the main photoproduct 2,4-DCP which is much more toxic than the parental herbicide. From bentazon studies, no inhibitory effect was observed at all reaction times with initial concentration  $0.1325 \text{ mM}$ .



**Fig. 5.** Comparison of evolution of 2,4-DCP formed (a) and changes in the % of inhibition of bioluminescence of *Vibrio fischeri* (b) vs. accumulated solar energy, during the photocatalytic treatment of 2,4-D using the catalysts ECT-1023t and P25 ( $C_0=0.265 \text{ mM}$ , pH natural, catalyst load  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Experiments performed in triplicate.

### 3.5. Comparison of P25 and ECT-1023t sedimentation in real water at natural pH

The efficiency of catalysts on photodegradation of pollutants is much more effective when it is well dispersed in an aqueous suspension than when it is supported or immobilized [35]. However the recovery of the catalyst after use is a difficult task. For this reason sedimentation is a very important parameter during the comparison of different types of suspended catalysts. In Fig. 6 it can be observed that in the first hour, the gravity sedimentation of ETC-1023t is slightly faster than of P25 at natural pH (7.8) with  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of catalyst loading. Indeed, after 1 h, only 10% of the initial load of the nanocrystalline synthesized  $\text{TiO}_2$  remains in suspension while it was 25% for the commercial P25 at the same time.. This result can be attributed to the large mean particle size of ECT-1023t compared to P25, which lead to a more easily separation from water before filtration. At longer times (3h) both photocatalysts almost showed the same trend in sedimentation.



**Fig. 6.** Comparison between Degussa P25 and ECT-1023t sedimentation in real water at natural pH ( $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Experiments performed in triplicate.

#### **4. Conclusion**

The results of the present study conclude that the nanocrystalline synthesized  $\text{TiO}_2$ , ECT-1023t showed higher photocatalytic activity than the commercial catalyst on the degradation of 2,4-D and bentazon herbicides and toxic intermediates at Solar Pilot Plant scale with real water. From 2,4-D studies, the acute toxicity of intermediates (2,4-DCP which is much more toxic than the parental pesticide) on marines bacteria *Vibrio fischeri* was reduced during the photocatalytic degradation of 2,4-D by using ECT-1023t at natural pH. The herbicide bentazon with initial concentration of 0.1325 does not show toxicity effect on bacteria *Vibrio fischeri* at all predetermined irradiation times tested and its degradation products are even less toxic compounds. In addition, the photocatalyst ECT-1023t sediment slightly more easily than P25 probably for its big aggregates in comparison of the commercial P25.

#### **Acknowledgments**

We are grateful for the funding of the European Commission through the Clean Water Project which is a Collaborative Project (Grant Agreement No. 227017) co-funded by the Research DG of the European Commission within the joint RTD activities of the Environment and NMP Thematic Priorities. Furthermore, we wish to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for their financial support through the Project CTQ2008-05961-C02-02 and the Spanish Ministry of Foreign Affairs and Cooperation for their financial support to Mr E.I. Seck.

## References

1. Water Research Institute Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin (1995) and Projected Annual Renewable Water Supply Per Person by River Basin (2025)
2. Serageldin, I., World Commission on Water for the 21st Century (1999).
3. “Catalogo Oficial de Plaguicidas 2004 de la Comision Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Toxicas (CICOPLAFEST)”, Mexico, 2004.
4. M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) 377.
5. Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. *Env. Imp. Ass. Rev.* 14, 469–489.
6. E. Brillas, J.C. Calpe, P.L. Cabot, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (1986) 381.
7. D.G. Hoover, G.E. Borgonov, S.H. Jones, M. Alexander, *Appl. Environ. Microbiol.* 51 (1986) 226.
8. Muccinelli, M. (1986), *Prontuario dei Fitofarmaci*, Edagricole, Bologna.
9. Morgan, D.P., EPA 540/9-80-005 (1982) p.84.
10. Morgan, D.P., EPA-540/9-88-001 (1989).
11. Fox, M.A., Dulay, M.T., *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
12. D. Robert, S. Malato, *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 85–97.
13. R. Vargas, O. Nunez, *Sol. Energy* 84 (2010) 345–351.
14. J.A. Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, *Sol. Energy* 84 (2010) 37–43.
15. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 1–15.
16. D. Bahnemann, *Sol. Energy* 77(2004) 445–459.
17. S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A. R. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez, *Catal. Today* 76 (2002) 209–220.
18. C.G. da Silva, J.L. Faria, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155 (2003) 133–143.
19. C.G. Silva, W.D. Wang, J.L. Faria, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 181 (2006) 314–324.
20. A. Fujishima, T.N. Roa, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 1 (2000) 1–21.
21. U.I. Gaya., A.H. Abdullaha, *Journal of Photochem. Photobiol C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
22. B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 184–188.
23. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernández-Rodríguez, J. Pérez-Peña, O. González Díaz, J.A. Navío and M. Macías, *Appl. Catal B: Envir* 100(1-2) (2010) 346-354.
24. T. Oyama, T. Otsu, Y. Hidano, T. Koike, N. Serpone and H. Hidaka, *Solar Energy*, 85 (2011) 938–944.
25. T. Oyama, M. Takeuchi, I. Yanagisawa, T. Koike, N. Serpone, H. Hidaka, *J. Oleo Sci.* 59 (2010) 673–680.
26. E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez\*, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña and J. Pérez-Peña, *Appl. Catal B: Environmental*, 125 (2012) 28–34.

- 27.**E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez\*, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña and J. Pérez-Peña, *Chem. Engineering J.*, 203 (2012) 52–62.
- 28.**M. Trillas, J. Peral and X. Doménech, *Appl. Catal. B*, 3 (1993) 45.
- 29.**A.E. Cassano, O.E. Alfano, *Catal. Today* 58 (2000) 167.
- 30.**J.M. Herrmann, *Top. Catal.* 14 (2005) 48.
- 31.**S.Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ Manag* 92 (2011) 311-330
- 32.**N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard, *Sep. Purification Technol.* 58 (2007) 91–98.
- 33.**C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178.
- 34.**C. Jaussaud, O. Paissé, R. Fauré, *J. Photochem. Photobiol. A* 130 (2000) 157.
- 35.**D. Robert, A. Psicopo, O. Heintz, J.V. Weber, *Catal. Today* 54 (1999) 291.

