

# ÍNDICE

RESUMEN .....	VII
ABSTRACT .....	IX
RESUM .....	XI
LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL .....	XIII
PRÓLOGO .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XXIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XXXVII

## **Capítulo 1. Introducción.....1**

1.1 Problemática energética y medioambiental.....	3
1.1.1. El hidrógeno como vector energético.....	7
1.1.2. Técnicas de producción de hidrógeno .....	9
1.1.2.1. Reformado con vapor .....	10
1.1.2.2. Gasificación.....	11
1.1.2.3. Producción biológica.....	11
1.1.2.4. Electrólisis del agua.....	12
1.1.2.5. Foelectrocatalisis del agua.....	14
1.1.3. Producción de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante foelectrocatalisis .....	15
1.1.3.1. Principios de la foelectrocatalisis .....	15
1.1.3.2. Importancia de la energía solar para la foelectrocatalisis .....	21
1.2. Problemática derivada por el uso excesivo de pesticidas.....	24

# ÍNDICE

---

1.2.1. Pesticidas y su clasificación .....	27
1.2.2. Propiedades y características del Imazalil .....	33
1.2.3. Técnicas de descontaminación de pesticidas en agua .....	36
1.2.3.1. Ozonización.....	38
1.2.3.2. Fenton/Electro-Fenton.....	39
1.2.3.3. Electrooxidación.....	42
1.2.3.4. Fotocatálisis.....	43
1.2.3.5. Fotoelectrocatalisis.....	46
1.2.4. Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas en agua .....	47
1.3. Nanoestructuras empleadas como fotocatalizadores .....	52
1.3.1. Nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> .....	53
1.3.1.1. Anodizado electroquímico de Ti .....	55
1.3.2. Nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	62
1.3.2.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	66
1.4. Bibliografía .....	71
<b>Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo.....</b>	<b>85</b>
<b>Capítulo 3. Metodología experimental.....</b>	<b>91</b>
3.1. Síntesis de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	93
3.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	94
3.1.1.1. Acondicionamiento de la superficie .....	94
3.1.1.2. Anodizado electroquímico.....	95
3.1.1.3. Post-anodizado .....	98

3.1.2.	Electrodeposición de ZnO .....	101
3.2.	Caracterización morfológica, química y estructural.....	109
3.2.1.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) .....	109
3.2.2.	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	112
3.2.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	112
3.2.4.	Espectroscopía Láser Confocal Raman .....	114
3.2.5.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	117
3.2.6.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	118
3.2.7.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	121
3.2.8.	Espectroscopía UV-Visible y mediciones de la banda prohibida..	123
3.3.	Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .....	126
3.3.1.	Ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	126
3.3.2.	Ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión .....	130
3.3.3.	Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS).....	131
3.3.4.	Análisis de Mott-Schottky.....	138
3.4.	Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	140
3.4.1.	Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	140
3.4.2.	Degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas .....	141
3.4.2.1.	Ensayos de degradación fotoelectrocatalítica con el simulador solar .....	142
3.4.2.2.	Seguimiento de la degradación fotoelectrocatalítica de pesticidas .....	143

3.4.2.3. Determinación de las cinéticas de degradación.....	146
3.5. Bibliografía.....	149

## **Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.....159**

4.1. Síntesis y caracterización de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	162
4.1.1. Síntesis de nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	162
4.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural.....	165
4.1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) .....	165
4.1.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	167
4.1.2.3. Microscopía Láser Confocal Raman .....	168
4.1.3. Caracterización fotoelectroquímica.....	170
4.1.3.1. Rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	170
4.1.3.2. Estabilidad frente a la fotocorrosión.....	172
4.2. Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> amorfo.....	174
4.2.1. Influencia de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	175
4.2.1.1. Electrodeposición de ZnO .....	175
4.2.1.2. Caracterización morfológica, química y estructural....	177
4.2.1.3. Caracterización fotoelectroquímica.....	179
4.2.2. Influencia de la temperatura de electrodeposición .....	182
4.2.2.1. Electrodeposición de ZnO .....	183

4.2.2.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	185
4.2.2.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	187
4.2.3.	Influencia del tiempo de electrodeposición.....	188
4.2.3.1.	Electrodeposición de ZnO.....	189
4.2.3.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	190
4.2.3.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	191
4.3.	Síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino .....	195
4.3.1.	Influencia del tiempo de electrodeposición.....	195
4.3.1.1.	Electrodeposición de ZnO.....	196
4.3.1.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	197
4.3.1.3.	Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .	199
4.3.2.	Influencia de la temperatura de electrodeposición y de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	201
4.3.2.1.	Electrodeposición de ZnO.....	202
4.3.2.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	206
4.3.2.3.	Caracterización fotoelectroquímica.....	221
4.3.2.4.	Análisis estadístico.....	227
4.3.3.	Optimización de la concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	232
4.3.3.1.	Electrodeposición de ZnO.....	234
4.3.3.2.	Caracterización morfológica, química y estructural ....	237
4.3.3.3.	Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .	263
4.4.	Aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO.....	280

4.4.1. Producción teórica de hidrógeno a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis.....	280
4.4.2. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil .....	283
4.4.2.1. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en medio básico (NaOH 0.1 M) .....	283
4.4.2.2. Determinación del medio óptimo para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil .....	301
4.4.2.3. Degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en el medio óptimo (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M) .....	309
4.4.2.4. Rutas de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M (pH 6.2).....	321
4.5. Bibliografía .....	342
<b>Capítulo 5. Conclusiones finales.....</b>	<b>355</b>
5.1. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> amorfo .....	355
5.2. Conclusiones de la síntesis, caracterización y optimización de nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO obtenidas mediante electrodeposición de ZnO sobre nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino .....	356
5.3. Conclusiones de las aplicaciones energéticas y medioambientales de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	357

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
<b>Figura 1.1.</b> Emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> a lo largo de los años de acuerdo con diferentes escenarios futuros .....	4
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de la formación de pares electrón-hueco .....	16
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de una celda fotoelectroquímica de rotura de la molécula de agua.....	17
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de celda fotoelectroquímica a escala de laboratorio.....	18
<b>Figura 1.5.</b> Diagrama de (a) nanoestructura híbrida de TiO <sub>2</sub> /ZnO y (b) intercalación de las bandas de valencia y conducción del TiO <sub>2</sub> y del ZnO .....	20
<b>Figura 1.6.</b> Insolación anual en el continente europeo .....	21
<b>Figura 1.7.</b> Insolación anual en España.....	22
<b>Figura 1.8.</b> Uso de pesticidas por hectárea en España.....	26
<b>Figura 1.9.</b> Esquema de la clasificación de los pesticidas según su composición química. ....	29
<b>Figura 1.10.</b> Estructura química del Imazalil. ....	33
<b>Figura 1.11.</b> Principales técnicas utilizadas para llevar a cabo la descontaminación de aguas. ....	37
<b>Figura 1.12.</b> Mecanismo de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas con semiconductores .....	44
<b>Figura 1.13.</b> Posiciones de energía de las bandas de conducción y valencia a pH 0.0 de algunos semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis.....	49
<b>Figura 1.14.</b> Fotoluminiscencia de las nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> en función de la temperatura del tratamiento térmico.....	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.15.</b> Etapas del proceso de anodizado electroquímico de Ti utilizando electrolitos compuestos por fluoruros .....	58
<b>Figura 1.16.</b> Esquema de la formación de nanotubos, nanoesponjas o capas compactas de TiO <sub>2</sub> en función de la concentración de NH <sub>4</sub> F, las revoluciones por minuto (RPM) del electrodo de trabajo y el potencial aplicado .....	59
<b>Figura 1.17.</b> Diagrama de los niveles energéticos en heterouniones de TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	63
<b>Capítulo 2. Objetivos y plan de trabajo</b> .....	85
<b>Figura 2.1.</b> Esquema del plan de trabajo de la presente Tesis Doctoral .....	90
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b> .....	91
<b>Figura 3.1.</b> Esquema de una capa compacta (izquierda) y una capa porosa (derecha) de óxido de titanio .....	96
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de la celda electroquímica durante el anodizado electroquímico de Ti metálico .....	97
<b>Figura 3.3.</b> Montaje utilizado durante el proceso de anodizado electroquímico de Ti .....	98
<b>Figura 3.4.</b> Esquema del proceso experimental seguido desde el acondicionamiento de la superficie hasta el corte de las muestras de TiO <sub>2</sub> anodizadas .....	99
<b>Figura 3.5.</b> Horno tubular utilizado durante el tratamiento térmico de las nanoestructuras .....	101
<b>Figura 3.6.</b> Esquema del mecanismo de crecimiento del TiO <sub>2</sub> y del ZnO .....	103
<b>Figura 3.7.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante la electrodeposición de ZnO sobre (a) TiO <sub>2</sub> amorfo y (b) TiO <sub>2</sub> cristalino .....	105



<b>Figura 3.8.</b> Esquema del electrodo de trabajo empleado para electrodeponer ZnO sobre TiO <sub>2</sub> cristalino .....	107
<b>Figura 3.9.</b> Esquema de la celda electroquímica empleada para llevar a cabo la electrodeposición de ZnO sobre las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	107
<b>Figura 3.10.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo ZEISS ULTRA 55.....	111
<b>Figura 3.11.</b> Esquema del diagrama de rayos para TEM convencional .....	114
<b>Figura 3.12.</b> Microscopio Láser Confocal Raman.....	115
<b>Figura 3.13.</b> Diagrama de las formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.....	117
<b>Figura 3.14.</b> Esquema del equipo utilizado durante el análisis XPS de las nanoestructuras .....	119
<b>Figura 3.15.</b> Representación del procedimiento para obtener la banda prohibida de las muestras a partir de los resultados de la Espectroscopía UV-Visible ...	125
<b>Figura 3.16.</b> Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos con identificación de sus componentes .....	127
<b>Figura 3.17.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis .....	128
<b>Figura 3.18.</b> Diagrama de la densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones de luz/oscuridad.....	129
<b>Figura 3.19.</b> Esquema del montaje empleado durante los ensayos PEIS. ....	131
<b>Figura 3.20.</b> Representación de la respuesta sinusoidal de un sistema frente al tiempo.....	133
<b>Figura 3.21.</b> Representación del gráfico de Nyquist. Rs representa la resistencia del electrolito y Rt la resistencia total del sistema.....	135
<b>Figura 3.22.</b> Diagrama de Nyquist con circuito eléctrico equivalente .....	136
<b>Figura 3.23.</b> Diagramas de (a) Bode-módulo y (b) Bode-fase .....	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 3.24.</b> Montaje de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos PEIS.....	137
<b>Figura 3.25.</b> Representación del gráfico de Mott-Schottky para semiconductores de tipo n y tipo p.....	139
<b>Figura 3.26.</b> Esquema del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado para la detección y cuantificación del Imazalil .....	145
<b>Figura 3.27.</b> Imagen del equipo UHPLC-MS-QTOF utilizado durante las mediciones de las muestras obtenidas durante la degradación fotoelectrocatalítica del Imazalil.....	146
<b>Capítulo 4. Análisis de resultados</b> .....	159
<b>Figura 4.1.</b> Transitorio de densidad de corriente durante el anodizado electroquímico de titanio para formar nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	163
<b>Figura 4.2.</b> Imágenes FE-SEM de alta resolución de la superficie de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora .....	166
<b>Figura 4.3.</b> Espectro EDX de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> tras realizar el tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora.....	167
<b>Figura 4.4.</b> Espectros Raman de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> antes y después de realizar un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 h.....	169
<b>Figura 4.5.</b> Respuesta fotoelectroquímica de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> durante los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis ...	171
<b>Figura 4.6.</b> Respuesta fotoelectroquímica durante los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> .....	172
<b>Figura 4.7.</b> Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO <sub>2</sub> amorfo durante 60 minutos a 25 °C utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , con una ampliación de los primeros 100 segundos.....	176

**Figura 4.8.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) y (b) 1 mM y (c) y (d) 10 mM..... 178

**Figura 4.9.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM..... 179

**Figura 4.10.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. .... 180

**Figura 4.11.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos. .... 184

**Figura 4.12.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos a una temperatura de electrodeposición de (a)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y (c)  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 185

**Figura 4.13.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos. .... 186

**Figura 4.14.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 60 minutos ..... 187

**Figura 4.15.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos ..... 189

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 4.16.** Imágenes FE-SEM a 10000 X de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante (a) 15 minutos y (b) 60 minutos ..... 190
- Figura 4.17.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos ..... 191
- Figura 4.18.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  amorfo a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM..... 192
- Figura 4.19.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM utilizando diferentes tiempos de electrodeposición, con una ampliación de los primeros 100 segundos..... 196
- Figura 4.20.** Imágenes FE-SEM de la superficie de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos: (a) 10000 X y (b) 20000 X ..... 198
- Figura 4.21.** Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos ..... 199
- Figura 4.22.** Efecto del tiempo de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM . 200
- Figura 4.23.** Transitorio de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino utilizando diferentes temperaturas de electrodeposición con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 1 mM durante 15 minutos, con una ampliación de los primeros 100 segundos..... 203

<b>Figura 4.24.</b> Transitorios de densidad de corriente obtenidos durante la electrodeposición de ZnO sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , con una ampliación de los primeros 100 segundos .....	205
<b>Figura 4.25.</b> Imágenes FE-SEM de alta resolución de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 min .....	207
<b>Figura 4.26.</b> Espectro EDX de las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos .....	208
<b>Figura 4.27.</b> Espectros XPS de las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 min con diferentes concentraciones de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	211
<b>Figura 4.28.</b> Espectros XPS de alta resolución del Ti2p para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	213
<b>Figura 4.29.</b> Espectros XPS de alta resolución del Zn2p para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	215
<b>Figura 4.30.</b> Espectros XPS de alta resolución del O1s para (a) las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y (b) las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	216
<b>Figura 4.31.</b> Espectros XPS de alta resolución del O1s para las nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO electrodepositadas sobre TiO <sub>2</sub> cristalino a 75 °C con una concentración de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> de 10 mM durante 15 minutos. ....	217

- Figura 4.32.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM durante 15 minutos ..... 220
- Figura 4.33.** Efecto de la temperatura de electrodeposición sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 min con diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . ..... 222
- Figura 4.34.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos ..... 225
- Figura 4.35.** Diagrama de Pareto de efecto estandarizado para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM)..... 228
- Figura 4.36.** Gráfico de efectos principales para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM)..... 229
- Figura 4.37.** Gráfico de interacción para la densidad de corriente obtenida utilizando como fotoánodos nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino durante 15 minutos a diferentes temperaturas ( $25, 65$  y  $75^\circ\text{C}$ ) y concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0.5, 1, 3, 5 y 10 mM)..... 230
- Figura 4.38.** (a) Transitorios de densidad de corriente obtenido durante la electrodeposición de  $\text{ZnO}$  sobre nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75^\circ\text{C}$  durante 15 minutos utilizando diferentes concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , (b) con una ampliación de los primeros 100 segundos..... 235

**Figura 4.39** (continuación). Imágenes FE-SEM a dos aumentos (10000 X y 50000 X) de la superficie de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 y (f) 60 mM ..... 239

**Figura 4.40.** Imágenes FE-SEM de las nanobarras de ZnO electrodepositadas sobre el TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 40 mM: (a) medidas de la longitud y (b) medidas de la longitud y del diámetro..... 241

**Figura 4.41.** Espectros EDX de (a) las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM..... 243

**Figura 4.42.** Mapas EDX de la superficie de (a) las nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> y de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 y (g) 60 mM. .... 246

**Figura 4.43.** Imágenes TEM de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM..... 247

**Figura 4.44.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 10 mM..... 248

**Figura 4.45.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM..... 249

**Figura 4.46.** Imagen TEM de las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 60 mM..... 250

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 4.47.** Espectros EDX-TEM de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (a) 10 mM, (b) 30 mM y (c) 60 mM..... 251
- Figura 4.48.** Imágenes AFM de la topografía de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de (b) 30, (c) 40 y (d) 60 mM ..... 252
- Figura 4.49.** Patrones DRX de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM ..... 255
- Figura 4.50.** Patrón DRX de las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM..... 256
- Figura 4.51.** Espectros de absorbancia UV-Visible de las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con concentraciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  comprendidas entre 10 y 60 mM, con una ampliación de la región comprendida entre 200 y 400 nm..... 259
- Figura 4.52.** Esquema del mecanismo de intercalación entre las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{ZnO}$  en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ..... 260
- Figura 4.53.** Determinación de la banda prohibida de (a) las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y (b) las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 10 mM ..... 261
- Figura 4.54.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodos nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos..... 264
- Figura 4.55.** Efecto de la concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sobre los ensayos de estabilidad frente a la fotocorrosión a un potencial de  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para las



nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos..... 267

**Figura 4.56.** Gráfico de Nyquist obtenido a un potencial de  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM, con una ampliación de la zona de altas frecuencias ..... 271

**Figura 4.57.** Gráficos de Bode (a) módulo y (b) fase, obtenidos a  $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  en condiciones de oscuridad e iluminación para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM .... 273

**Figura 4.58.** Gráfico de Mott-Schottky obtenido a 10 kHz en condiciones de iluminación y oscuridad para las nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  y las nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  electrodepositadas sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos con una concentración de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de 30 mM..... 276

**Figura 4.59.** Cromatogramas TIC obtenidos mediante UHPLC-MS-QTOF al analizar una muestra de referencia con NaOH 0.1 M (blanco) y una muestra de 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M: (a) cromatograma TIC completo y (b) ampliación del cromatograma TIC..... 285

**Figura 4.60.** Espectros de masas para un tiempo de 13.9 minutos de los cromatogramas TIC de las muestras de (a) blanco e (b) Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M..... 286

**Figura 4.61.** Cromatogramas EIC para un  $m/z$  de 297.06 de las muestras de blanco e Imazalil de 10 ppm en NaOH 0.1 M..... 287

**Figura 4.62.** Cromatogramas EIC de los patrones de Imazalil en NaOH 0.1 M, con una ampliación de los picos asociados al compuesto ..... 288

**Figura 4.63.** Recta de calibrado para el Imazalil obtenida mediante UHPLC-MS-QTOF utilizando patrones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M.. 289

**Figura 4.64.** Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos .....	291
<b>Figura 4.65.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	294
<b>Figura 4.66.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos...	295
<b>Figura 4.67.</b> Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	298
<b>Figura 4.68.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en NaOH 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos .....	300
<b>Figura 4.69.</b> Influencia del pH sobre el porcentaje de degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil después de 6 horas de ensayo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	305
<b>Figura 4.70.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M (pH = 6.2) utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos .....	310
<b>Figura 4.71.</b> Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	312
<b>Figura 4.72.</b> Ampliación de los cromatogramas EIC de los picos asociados al Imazalil obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica del compuesto en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> cristalino como fotoánodos.	314
<b>Figura 4.73.</b> Porcentaje de degradación del Imazalil en NaOH 0.1 M y en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando como fotoánodos nanoesponjas de TiO <sub>2</sub> y nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	317

**Figura 4.74.** Ajuste de la cinética de pseudo-primer orden para la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoesponjas de  $\text{TiO}_2$  cristalino como fotoánodos..... 319

**Figura 4.75.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 246.05$  (intermedio 1) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 324

**Figura 4.76.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 257.02$  (intermedio 2) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 326

**Figura 4.77.** (a) Cromatograma EIC para  $m/z = 273.06$  (intermedio 3) y (b) espectro de masas para un tiempo de 13.2 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 328

**Figura 4.78.** Cromatograma EIC para  $m/z = 311.04$  (intermedio 4) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 330

**Figura 4.79.** Cromatograma EIC para  $m/z = 313.03$  (intermedio 5) y (b) espectro de masas para un tiempo de 12.6 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 331

**Figura 4.80.** Cromatograma EIC para  $m/z = 329.04$  (intermedio 6) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 333

**Figura 4.81.** Cromatograma EIC para  $m/z = 331.06$  (intermedio 7) y (b) espectro de masas para un tiempo de 9.8 min obtenido durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 334

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

**Figura 4.82.** (a) Evolución de la concentración de los intermedios a lo largo del tiempo identificados durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos y (b) una ampliación de las 10 primeras horas. .... 336

**Figura 4.83.** Ruta de degradación propuesta durante la degradación fotoelectrocatalítica de 10 ppm de Imazalil en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en condiciones de iluminación (AM 1.5) a un potencial de 0.6  $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  utilizando nanoestructuras híbridas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  como fotoánodos..... 339

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
<b>Tabla 1.1.</b> Comportamiento medioambiental de los pesticidas en función de sus características fisicoquímicas .....	28
<b>Tabla 1.2.</b> Clasificación de los pesticidas según su toxicidad de acuerdo a parámetros fijados por la OMS.....	31
<b>Tabla 1.3.</b> Clasificación de los pesticidas según su vida media ( $DT_{50}$ ).....	32
<b>Tabla 1.4.</b> Propiedades fisicoquímicas del Imazalil .....	34
<b>Capítulo 3. Metodología experimental</b> .....	91
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros variables durante la electrodeposición de ZnO.....	108
<b>Capítulo 4. Análisis de resultados</b> .....	159
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados EDX de las nanoesponjas de $TiO_2$ y las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino a diferentes temperaturas y concentraciones de $Zn(NO_3)_2$ .....	209
<b>Tabla 4.2.</b> Porcentajes atómicos de O1s (O1s_a, O1s_b y O1s_c), $Ti^{+4}$ y $Zn^{+2}$ para las nanoesponjas de $TiO_2$ y las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino a 75 °C con distintas concentraciones de $Zn(NO_3)_2$ durante 15 minutos.....	218
<b>Tabla 4.3.</b> Respuesta fotoelectroquímica de las nanoestructuras híbridas de $TiO_2/ZnO$ electrodepositadas sobre $TiO_2$ cristalino durante 15 minutos en condiciones de iluminación ( $i_{max}$ ), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ) y porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de $TiO_2$ (%mejora).....	226

<b>Tabla 4.4.</b> Análisis de la varianza para la densidad de corriente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de los factores individuales de concentración de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y temperatura de electrodeposición, la interacción entre ellos y sus efectos cuadráticos. ....	231
<b>Tabla 4.5.</b> Resultados EDX de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM .....	244
<b>Tabla 4.6.</b> Relaciones atómicas (at./at.) de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y de las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mM .....	245
<b>Tabla 4.7.</b> Altura media aritmética ( $S_a$ ) y raíz cuadrada media ( $S_q$ ) obtenidas mediante AFM para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con distintas concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . ....	253
<b>Tabla 4.8.</b> Tamaño medio de los cristales de la fase wurtzita del $\text{ZnO}$ para las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comprendidas entre 10 y 60 mM .....	258
<b>Tabla 4.9.</b> Valores de la banda prohibida obtenidos a partir de la representación de Tauc para las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos con concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ comprendidas entre 10 y 60 mM .....	262
<b>Tabla 4.10.</b> Respuesta fotoelectroquímica a un potencial de $0.6\text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ de las nanoestructuras híbridas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ electrodepositadas sobre $\text{TiO}_2$ cristalino durante 15 minutos a $75\text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones de iluminación ( $i_{\text{max}}$ ), incremento entre condiciones de iluminación y oscuridad ( $\Delta i$ ), porcentaje de mejora respecto de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ ( $\%_{\text{mejora}}$ ) y estabilidad frente a la fotocorrosión .....	269
<b>Tabla 4.11.</b> Densidad de portadores de carga en condiciones de oscuridad e iluminación de las nanoesponjas de $\text{TiO}_2$ y las nanoestructuras híbridas de	

TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con una concentración de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 30 mM..... 277

**Tabla 4.12.** Producción teórica de hidrógeno obtenida a partir de la rotura de la molécula de agua mediante fotoelectrocatalisis para las nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO electrodepositadas sobre TiO<sub>2</sub> cristalino a 75 °C durante 15 minutos con concentraciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comprendidas entre 10 y 60 mM ..... 281

**Tabla 4.13.** Áreas obtenidas mediante UHPLC-MS-QTOF para las concentraciones de 1, 5, 8 y 10 ppm de Imazalil en NaOH 0.1 M..... 289

**Tabla 4.14.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ..... 292

**Tabla 4.15.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación. .. 296

**Tabla 4.16.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoestructuras híbridas de TiO<sub>2</sub>/ZnO como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ..... 311

**Tabla 4.17.** Resultados de las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a lo largo del tiempo utilizando nanoesponjas de TiO<sub>2</sub> cristalino como fotoánodos, donde “C” es la concentración de la muestra problema, “C<sub>Deg</sub>” es la concentración degradada y “% Deg” es el porcentaje de degradación ... 315

**Tabla 4.18.** Porcentajes de degradación tras 24 horas (%<sub>Deg</sub>) y constantes de velocidad (k’) obtenidos durante las degradaciones fotoelectrocatalíticas de Imazalil en NaOH 0.1 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M ..... 320

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 4.19.</b> Intermedios de reacción obtenidos durante la degradación fotoelectrocatalítica de Imazalil en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M utilizando nanoestructuras híbridas de TiO <sub>2</sub> /ZnO como fotoánodos.....	322
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----