



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2028



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
INSTITUTO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(ITQ, UPV-CSIC)

Tesis Doctoral

*Diseño y Síntesis de Nuevos Fotocatalizadores para el
Tratamiento de Aguas Residuales*

Óscar Cabezuelo Gandía

Directores:

Dra. María Luisa Marín García

Dr. Francisco Boscá Mayans

Valencia, abril 2024

Certificación

María Luisa Marín García, catedrática de la Universitat Politècnica de València (UPV) y Francisco Boscá Mayans, investigador científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC):

Certifican que la Tesis Doctoral titulada “Diseño y síntesis de fotocatalizadores para el tratamiento de aguas residuales” ha sido desarrollada por Óscar Cabezuelo Gandía bajo su supervisión en el Instituto mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

Dra. María Luisa Marín
García

Dr. Francisco Boscá
Mayans

AGRADECIMIENTOS

Carlos Ruiz Zafón escribió que *los laberintos son para perderse, pero también para encontrarse* y, tras estos años, puedo decir que estoy de acuerdo.

Entré en el laberinto de la ciencia en 2018 de la mano de mis dos directores: Marisa y Paco; quienes se han asegurado de brindarme la mejor formación científica que ha estado en su mano. Por ello, por la dirección y por la paciencia, les debo mis primeras palabras de agradecimiento.

Aquesta Tesi s'ha executat sota les lletres de la Gossa Sorda i Obrint Pas, el ritme de la Raiz i Oques Grasses, el sabor d'un burret envoltat d'amics esperant que comence el Feslloch o espantant el fred del Festivern amb un parell de cassalles al voltant d'una foguera. Nits al Terra o la Murta, culminats al Glop. Escrita amb tot *el meu amor i tot el meu odi*, puc dir que sempre la recordaré com un *arrap de canyamel, una carícia d'esbarzer*.

El destí m'ha portat a trobar-me amb les millors persones que he pogut conèixer en la meua vida. I és que, tan important és la brúixola com la llum per a veure el camí. Ací es troben Àlvar i Pau, que m'han acompanyat des de que tinc ús de raó, acumulant una antologia de moments i records innumerables; així com Jordi i Ofèlia, que mai han deixat que m'ofegue, convertint-se en una part indispensable de mi mateixa. A vosaltres quatre vos dec molt més del que imagineu, ja que res d'açò hauria estat possible, però, encara més important, jo no seria qui soc.

El laboratorio 11A1 me adoptó sin vacilar, como otro miembro de la familia que allí dentro se gestaba. A mí, con mi camiseta de la Raíz, mis pantalones cortos (una talla grande) atados con un cordón y a mi desastre. Por esos cafés a primera hora Cristina,

por siempre estar dispuesta a ayudar Paloma y por esas noches infinitas en la sala del láser Mauri (bueno, o en el lab... será por las horas que hemos echado).

Pero no solo el 11A1 trajo a gente maravillosa, el 11A2 competía muy fuerte ya que un mes después apareció Alice y vino para dejar huella en todos nosotros (así como es ella, vaya). También me gustaría dedicarle estas palabras de agradecimiento a Rebeca, con quien siempre ha sido un gusto trabajar. Aunque, si hablo del 11A2, a quien más le tengo que agradecer es a Gemma ya que ha sido un apoyo incondicional durante todo este tiempo. Muchas gracias por todo Gemma, de verdad.

Poco a poco iba apareciendo más gente en el ITQ y otra, como en la vida, se iba. Los laboratorios se llenaban de gente nueva que, si bien aún eran desconocidos, pasarían a ser compañeros de dramas, colegas de profesión... pero sobre todo amigos. Así es como Sergio, Camilo, Luis, Ferran y Carles (algunos ya conocidos y otros por conocer) entraron en mi vida pisando fuerte. Sin embargo, no quiero dejar de mencionar a la gente que siempre me ha brindado una sonrisa, unas palabras bonitas o una mano cuando la he necesitado. Todo esto me gustaría agradecérselo a Alex, Matea, Eva, Vicent, Esther, Javi, Jordan, Sergio y Silvia. ¡Y que no se me olviden todas las risas con Yong en el UV-Vis!

Cuando llevas mucho tiempo haciendo una cosa terminas olvidando como empezaste. Pues con el tema de correr a mí me pasa algo así. No recuerdo cuando empecé a correr, pero lo que recuerdo y recordaré son las amistades que esta actividad me ha traído. Ángel, Pedro, Josep y Paco. Antes que nada, quiero agradeceros que me esperaseis cada vez que salíamos a la playa. Ese *break* necesario a la 13:30 de la tarde (incluyendo verano) para hacer 8, 10 o 12 Km, dependiendo cómo estuviésemos de ánimo. Bueno, y que no se me olviden las series en la pista... En este

párrafo me gustaría hacer una mención especial a Ángel, por su apoyo, comprensión y sinceridad en momentos difíciles.

Además, me gustaría agradecerles a Jorge y a Pablo todo su apoyo. Desde el primer día que nos sentamos juntos en Orgánica III, por todas las retrospectivas y horas echadas juntos en el gimnasio de casa Pablo. Las tostadas de tomate en el café Valiente. Les agradezco su paciencia infinita conmigo.

Si no era ya afortunado por haberme cruzado con la gente que he mencionado en mis anteriores líneas, la vida aún me tenía preparadas un par de alegrías más. Alberto, Carlos, María y Nacho han sido la brisa fresca que me ha ayudado a respirar los últimos años de tesis. Y Ander, quien ha sido uno de los apoyos, tanto a nivel personal como profesional, más grandes que he tenido. Compañero de trabajo, confidente, colega... ¿Qué puedo decir que no sepas? Te debo mucho, tío.

Las decisiones que he tomado en estos años me han llevado a vivir ciertas aventuras de las que no me arrepiento. Así llegué a Microscopía, donde encontré en José Luis a un buen amigo. After this, Kevin offered me the opportunity to carry out the doctoral stay at Queen's University in Kingston, Canada. And it was there, thanks to him, where I rediscovered the reason why I started in science and who revived my desire to continue in this field. I haven't forgotten about you, Nick. Someone like you isn't easily found. Your happiness and friendliness have always been contagious.

Y así, llegamos a la segunda parte de mi vida. Aquella formada por quien me ha apoyado y querido incondicionalmente y que, sin ellos, no sería nadie: mi familia. Por esta razón quiero darles las gracias a Honorio y M^aCarmen, mis padres. Quienes hartos de luchar y trabajar día a día por ofrecerme el mejor de los

futuros, siempre han estado al pie del cañón para lo que ha hecho falta.

Mis siguientes líneas van dirigidas a ti, Bea. Te has convertido en mi soporte vital que, con mucho cariño y paciencia, me ayuda a no perderme por el sendero de la vida. Me has dado alas y energía para hacer cosas que nunca me había planteado y, sobre todo, la confianza y tranquilidad de tu apoyo incondicional. *Compta amb mi en l'últim sospir de la ni, i en el primer alè del dia.*

Y, a falta de hermanas/os, está Landa, cuya energía inagotable me ha servido de flotador en momentos muy duros.

Símbolos y Abreviaturas

CECs	Contaminantes de preocupación emergente
POPs	Contaminantes orgánicos persistentes
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
ROS	Especies reactivas de oxígeno
AOPs	Procesos de oxidación avanzada
SCE	Electrodo saturado de calomelanos
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta - Visible
E^*	Energía del estado excitado
E_A	Energía de activación
E^0_{red}	Potencial de reducción
S_0	Estado fundamental
S_1	Primer estado excitado singlete
T_1	Primer estado excitado triplete
RV	Relajación vibracional
ISC	Cruce intersistemas
IC	Conversión interna
A	Aceptor
D	Donante
LFP	Fotólisis de destello láser

I	Intensidad
k_q	Constante cinética
K_{SV}	Constante de Stern Volmer
τ	Tiempo de vida
Φ_F	Rendimiento cuántico de fluorescencia
Φ_{PL}	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
1O_2	Oxígeno singlete
$\cdot OH$	Radical hidroxilo
$O_2^{\cdot -}$	Radical anión superóxido
FC	Fotocatalizador
Q	Especie desactivante
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
SC	Semiconductor
E_g	Separación entre bandas
e^-	Electrón
h^+	Hueco
O_i	Oxígeno intersticial
V_M	Vacantes del metal
V_O	Vacantes de oxígeno
RF	Riboflavina
P	Fenol

OPP	<i>orto</i> -fenilfenol
TCP	Triclorofenol
PCP	Pentaclorofenol
PYR	Pirimetaniil

Summary

Conventional technologies for treating contaminated water fail to address the removal of emerging contaminants of concern (CECs), highlighting the need for implementing new strategies applicable on an industrial scale. Among the various techniques used in contaminated water treatment, Advanced Oxidation Processes (AOPs) emerge as a promising option for organic contaminant removal, thanks to their ability to generate highly reactive species like hydroxyl radicals in sufficient concentrations to purify water. In this context, the main objective of this doctoral thesis is to design and synthesize photocatalysts for the remediation of wastewater with high concentrations of organic pollutants.

In the first stage, the covalent derivatization of a well-known dye, Riboflavin (RF), onto silica particles ($\text{SiO}_2\text{@RF}$) was addressed to generate a highly charged surface of this organic dye and modify its photophysical properties. After studying the photocatalytic processes for contaminant removal and conducting comprehensive photophysical characterization, a new photocatalytic mechanism for this novel heterogeneous photocatalyst was proposed. Due to the close distance between Riboflavin molecules on the surface of the $\text{SiO}_2\text{@RF}$ photocatalyst, it prevented the dye from undergoing intersystem crossing, thus excluding the formation of the triplet excited state and therefore singlet oxygen. Consequently, the photo-stability of heterogenized riboflavin in the $\text{SiO}_2\text{@RF}$ photocatalyst was improved compared to its behavior in homogeneous media. Furthermore, the heterogeneous photocatalysis process for contaminant degradation occurred through electron transfer reactions from the singlet excited state.

In the subsequent stage of research, the influence of the TiO₂ layer thickness on the photocatalytic efficiency of supported photocatalysts SiO₂@TiO₂ was explored. The main objective was to optimize the efficiency of TiO₂ in photocatalytic processes for contaminant degradation. Additionally, modifications were introduced in the sol-gel synthetic method for SiO₂@TiO₂ photocatalysts, intending to control both the rate of formation and the thickness of the TiO₂ layer on the SiO₂ spheres. After conducting a comprehensive characterization of these materials, the photocatalytic efficiency was evaluated in relation to the amount of TiO₂ present in each SiO₂@TiO₂ photocatalyst. The results revealed a significant dependence of the photocatalytic activity on the thickness of the TiO₂ layer, which correlated with the photoluminescence response of each sample.

In this context, the synthesis and characterization of a SiO₂@TiO₂ photocatalyst, as well as glass wool coated with TiO₂ (GW_TiO₂), were carried out with the aim of eliminating an emerging contaminant of concern (CEC), sulfamethoxazole (SMX), in a simulated matrix of urban water under solar radiation.

Furthermore, the incorporation of Fe₃O₄ nanocrystals into the shell of the SiO₂@TiO₂ photocatalyst was explored with the intention of acting as traps for photogenerated electrons, thereby minimizing their recombination while aiding in the recovery of the photocatalyst from the reaction medium. The synergy between TiO₂ and Fe₃O₄ in the new SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ photocatalyst was evaluated in the removal of a model organic contaminant under UV-A radiation. The results showed that Fe₃O₄ attached to TiO₂ can perform photo-Fenton reactions at neutral pH. Additionally, H₂O₂ and peroxymonosulfate (PMS) were evaluated as radical promoters, greatly enhancing the photo-oxidative power of the new SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄

photocatalyst. It was concluded that PMS was more efficient than H_2O_2 .

Finally, with the aim of implementing supported TiO_2 materials in continuous flow photocatalytic processes, a new macroscopic composite was designed and synthesized to improve the photocatalytic properties of existing ones. This new material consists of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ microparticles covalently bonded to glass wool, which in turn was coated with a layer of TiO_2 crystals of optimized thickness according to previous chapter investigations (approximately 30 nm). The innovative design of the photocatalyst allowed for greater contact area with water and facilitated its implementation in a specially designed continuous flow photoreactor to evaluate its photocatalytic efficiency in phenol removal, a recalcitrant organic contaminant.

Resum

Les tecnologies convencionals per al tractament d'aigües contaminades no aconsegueixen abordar l'eliminació de contaminants de preocupació emergent (CECs), el que subratlla la necessitat d'implementar noves estratègies que tinguin aplicació a escala industrial. Entre les diverses tècniques emprades en el tractament d'aigües contaminades, els Processos d'Oxidació Avançada (AOPs) emergeixen com una opció prometedora per a l'eliminació de contaminants orgànics, gràcies a la seva capacitat per generar espècies altament reactives com els radicals hidroxil en concentracions suficients per purificar l'aigua. En aquest context, l'objectiu principal de la present Tesi Doctoral és el disseny i la síntesi de fotocatalitzadors destinats a la remediació d'aigües residuals amb elevada concentració de contaminants orgànics.

En una primera etapa, es va abordar la derivatització covalent d'un conegut colorant, la Riboflavina (RF), sobre partícules de sílice ($\text{SiO}_2\text{@RF}$) amb la finalitat de generar una superfície altament carregada d'aquest colorant orgànic i així modificar les seves propietats fotofísiques. Després d'estudiar els processos fotocatalítics d'eliminació de contaminants i realitzar una exhaustiva caracterització fotofísica, es va postular un nou mecanisme fotocatalític per aquest nou fotocatalitzador heterogeni. Així, a causa de la gran proximitat entre les molècules de Riboflavina en la superfície del fotocatalitzador $\text{SiO}_2\text{@RF}$ es va evitar que el colorant experimentés creuament intersistemes, excloent així la formació de l'estat excitat triplet i, per tant de l'oxigen singlet. Conseqüentment, es va millorar la fotoestabilitat de la riboflavina heterogenitzada en el fotocatalitzador $\text{SiO}_2\text{@RF}$ respecte al seu comportament en medi homogeni. Al seu torn, el procés de fotocatalàlisi heterogènia de

degradació de contaminants va ocórrer mitjançant reaccions de transferència electrònica des de l'estat excitat singlet.

En la següent etapa de la investigació, es va explorar la influència de l'espessor de la capa de TiO_2 en l'eficiència fotocatalítica de fotocatalitzadors suportats de $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$. L'objectiu principal va ser optimitzar l'eficiència del TiO_2 en els processos fotocatalítics de degradació de contaminants. A més, es van introduir modificacions en el mètode sintètic sol-gel per als fotocatalitzadors $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$, amb la intenció de controlar tant la velocitat de formació com l'espessor de la capa de TiO_2 sobre les esferes de SiO_2 . Després de dur a terme una caracterització exhaustiva d'aquests materials, es va avaluar l'eficiència fotocatalítica en relació amb la quantitat de TiO_2 present en cada fotocatalitzador $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$. Els resultats van revelar una dependència significativa de l'activitat fotocatalítica amb l'espessor de la capa de TiO_2 , que es va correlacionar amb la resposta de la fotoluminiscència de cada mostra.

En aquest sentit, es va dur a terme la síntesi i caracterització d'un fotocatalitzador de $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$, així com de llana de vidre recoberta amb TiO_2 (GW- TiO_2). Aquests materials van ser desenvolupats amb l'objectiu d'eliminar un contaminant de preocupació emergent (CEC), el sulfametoxazol (SMX), en una matriu simulada d'aigües urbanes sota radiació solar.

D'altra banda, es va explorar la incorporació de nanocristalls de Fe_3O_4 en la capa del fotocatalitzador $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ amb la intenció que actuïn com a trampes per als electrons fotogenerats i així, minimitzar la seva recombinació alhora que ajudin a la recuperació del fotocatalitzador del medi de reacció. La sinergia entre el TiO_2 i el Fe_3O_4 en el nou fotocatalitzador $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$ es va avaluar en l'eliminació d'un contaminant orgànic model sota radiació UV-A. Els resultats van mostrar que el Fe_3O_4 unit al TiO_2 pot desenvolupar reaccions de foto-Fenton

a pH neutre. A més, es van avaluar H_2O_2 i peroximonosulfat (PMS) com a promotors de radicals, millorant en gran mesura el poder foto-oxidatiu del nou fotocatalitzador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Es va concloure que el PMS va ser més eficient que el H_2O_2 .

Finalment, amb l'objectiu d'implementar materials suportats de TiO_2 en processos fotocatalítics en flux continu, es va dissenyar i sintetitzar un nou composite macroscòpic que millorava les propietats fotocatalítiques dels existents. Aquest nou material està constituït per micropartícules de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ unides de manera covalent a llana de vidre que, al seu torn, es va recobrir amb una capa de cristalls de TiO_2 d'espessor optimitzat d'acord amb investigacions de capítols anteriors (aproximadament 30 nm). El disseny innovador del fotocatalitzador va permetre una major àrea de contacte amb l'aigua i va facilitar la seva implementació en un fotorreactor de flux continu especialment dissenyat per avaluar la seva eficiència fotocatalítica en l'eliminació de fenol, un contaminant orgànic recalcitrant.

Resumen

Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas no logran abordar la eliminación de contaminantes de preocupación emergente (CECs), lo que subraya la necesidad de implementar nuevas estrategias que tengan aplicación a escala industrial. Entre las diversas técnicas empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) emergen como una opción prometedora para la eliminación de contaminantes orgánicos, gracias a su capacidad para generar especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo en concentraciones suficientes para purificar el agua. En este contexto, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el diseño y la síntesis de fotocatalizadores destinados a la remediación de aguas residuales con elevada concentración de contaminantes orgánicos.

En una primera etapa, se abordó la derivatización covalente de un conocido colorante, la Riboflavina (RF), sobre partículas de sílice ($\text{SiO}_2@RF$) con el fin de generar una superficie altamente cargada de dicho colorante orgánico y así modificar sus propiedades fotofísicas. Tras estudiar los procesos fotocatalíticos de eliminación de contaminantes y realizar una exhaustiva caracterización fotofísica, se postuló un nuevo mecanismo fotocatalítico para este nuevo fotocatalizador heterogéneo. Así, debido a la gran proximidad entre las moléculas de Riboflavina en la superficie del fotocatalizador $\text{SiO}_2@RF$ se evitó que el colorante experimentara cruce intersistemas, excluyendo así la formación del estado excitado triplete y, por tanto del oxígeno singlete. Consecuentemente, se mejoró la fotoestabilidad de la riboflavina heterogeneizada en el fotocatalizador $\text{SiO}_2@RF$ respecto a su comportamiento en medio homogéneo. A su vez, el proceso de fotocatalisis heterogénea de degradación de

contaminantes ocurrió mediante reacciones de transferencia electrónica desde el estado excitado singlete.

En la siguiente etapa de la investigación, se exploró la influencia del espesor de la capa de TiO_2 en la eficiencia fotocatalítica de fotocatalizadores soportados de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. El objetivo principal fue optimizar la eficiencia del TiO_2 en los procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes. Además, se introdujeron modificaciones en el método sintético sol-gel para los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, con la intención de controlar tanto la velocidad de formación como el espesor de la capa de TiO_2 sobre las esferas de SiO_2 . Tras llevar a cabo una caracterización exhaustiva de estos materiales, se evaluó la eficiencia fotocatalítica en relación con la cantidad de TiO_2 presente en cada fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. Los resultados revelaron una dependencia significativa de la actividad fotocatalítica con el espesor de la capa de TiO_2 , que se correlacionó con la respuesta de la fotoluminiscencia de cada muestra.

En este sentido, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de un fotocatalizador de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, así como de lana de vidrio recubierta con TiO_2 (GW_TiO_2). Estos materiales fueron desarrollados con el objetivo de eliminar un contaminante de preocupación emergente (CEC), el sulfametoxazol (SMX), en una matriz simulada de aguas urbanas bajo radiación solar.

Por otra parte, se exploró la incorporación de nanocristales de Fe_3O_4 en la corteza del fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ con la intención de que actuaran como trampas para los electrones fotogenerados y así, minimizar su recombinación a la vez que ayudaran a la recuperación del fotocatalizador del medio de reacción. La sinergia entre el TiO_2 y el Fe_3O_4 en el nuevo fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ se evaluó en la eliminación de un contaminante orgánico modelo bajo radiación UV-A. Los resultados mostraron que el Fe_3O_4 unido al TiO_2 puede

desarrollar reacciones de foto-Fenton a pH neutro. Además, se evaluaron H_2O_2 y peroximonosulfato (PMS) como promotores de radicales, mejorando en gran medida el poder foto-oxidativo del nuevo fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Se concluyó que el PMS fue más eficiente que el H_2O_2 .

Finalmente, con el objetivo de implementar materiales soportados de TiO_2 en procesos fotocatalíticos en flujo continuo, se diseñó y sintetizó un nuevo composite macroscópico que mejoraba las propiedades fotocatalíticas de los existentes. Este nuevo material está constituido por micropartículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ unidas de manera covalente a lana de vidrio que, a su vez, se recubrió con una capa de cristales de TiO_2 de espesor optimizado de acuerdo con investigaciones de capítulos previos (aprox. 30 nm). El innovador diseño del fotocatalizador permitió una mayor área de contacto con el agua y facilitó su implementación en un fotorreactor de flujo continuo especialmente diseñado para evaluar su eficiencia fotocatalítica en la eliminación de fenol, un contaminante orgánico recalcitrante.

Índice

	Pág.
Símbolos y abreviaturas.....	I
Summary.....	V
1. Introducción.....	1
1.1. El agua: perspectiva actual del estrés hídrico.....	3
1.1.1. Contaminantes de preocupación emergente.....	4
1.1.2. Sistemas de tratamiento de aguas residuales tradicionales.....	5
1.2. Procesos de oxidación avanzada.....	7
1.2.1. La fotoquímica.....	9
1.2.2. La fotocatalisis como proceso de oxidación avanzada.....	11
1.2.2.1. Fotocatalizadores orgánicos.....	12
1.2.2.2. Fotocatalizadores inorgánicos.....	19
1.2.2.3. Fotocatalisis heterogénea.....	21
2. Objectives.....	29
<i>Parte I: Fotocatalisis Orgánica Heterogénea.....</i>	33
Preámbulo.....	35
3. Nuevo fotocatalizador heterogéneo basado en riboflavina para la oxidación de contaminantes mediante procesos de transferencia electrónica	37

3.1.	Introducción.....	39
3.2.	Resultados y discusión.....	41
3.2.1.	Síntesis y caracterización del nuevo fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	41
3.2.2.	Propiedades fotofísicas del fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	46
3.2.2.1.	Estudio del estado excitado singlete.....	46
3.2.2.2.	Estudio del estado excitado triplete.....	47
3.2.2.3.	Estudio de generación de ¹ O ₂ por el fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	49
3.2.3.	Adsorción de contaminantes en la superficie del fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	50
3.2.4.	Degradación fotocatalítica de contaminantes fenólicos.....	51
3.2.5.	Participación de los estados excitados de SiO ₂ -RF / RFTA y participación del oxígeno singlete.....	56
3.2.6.	Mecanismo fotocatalítico de degradación de contaminantes.....	64
3.3.	Conclusiones.....	67
3.4.	Experimental.....	68
3.4.1.	Síntesis del fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	68
3.4.2.	Cuantificación de la RF en la superficie del catalizador.....	69
3.4.2.1.	Cuantificación de la RF mediante absorbancia de UV-Vis.....	69

3.4.2.2. Cuantificación de la RF mediante análisis termogravimétrico (TGA).....	71
3.4.3. Determinación del área ocupada por la RF en las partículas del fotocatalizador SiO ₂ -RF.....	72
3.4.4. Ensayos fotofísicos.....	74
3.4.4.1. Medidas de fluorescencia.....	74
3.4.4.2. Estudios de fotólisis de destello laser (LFP)	75
3.4.4.3. Medidas de oxígeno singlete.....	76
3.4.5. Degradación fotocatalítica de contaminantes fenólicos.....	76
Parte II: Fotocatálisis Heterogénea Basada en Semiconductores.....	79
Preámbulo.....	81
4. Optimización del uso de la luz en fotocatalizadores basados en TiO₂ soportado: La relevancia del espesor de corteza.....	85
4.1. Introducción.....	87
4.2. Resultados y discusión.....	89
4.2.1. Estudio de la morfología y composición de los fotocatalizadores sintetizados.....	89
4.2.2. Propiedades de la superficie de los composites SiO ₂ @TiO ₂	100
4.2.3. Cálculo del band gap para los fotocatalizadores SiO ₂ @TiO ₂	103
4.2.4. Actividad fotocatalítica de los composites SiO ₂ @TiO ₂	104

4.2.5.	Estudios de fotoluminiscencia y corriente fotoinducida.....	108
4.3.	Conclusiones.....	112
4.4.	Experimental.....	113
4.4.1.	Síntesis de los fotocatalizadores SiO ₂ @TiO ₂ (composites ST).....	113
4.4.2.	Cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer.....	114
4.4.3.	Experimentos de adsorción.....	115
4.4.4.	Reacciones de degradación fotocatalítica....	116
4.4.5.	Medidas de emisión de fotoluminiscencia...	116
4.4.6.	Medidas de corriente fotoinducida.....	117
5.	Evaluación de fotocatalizadores basados en TiO₂ inmovilizado para la descontaminación de aguas residuales	119
5.1.	Introducción.....	121
5.2.	Resultados y discusión.....	124
5.2.1.	Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores SiO ₂ @TiO ₂ y GW@TiO ₂	124
5.2.2.	Eliminación fotocatalítica del sulfametoxazol (SMX).....	131
5.3.	Conclusiones.....	134
5.4.	Experimental.....	135
5.4.1.	Síntesis del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂	135
5.4.2.	Síntesis del fotocatalizador GW@TiO ₂	135

5.4.3.	Cálculos teóricos.....	136
5.4.3.1.	Estimación teórica para la síntesis de la corteza de TiO ₂ en el fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂	136
5.4.3.2.	Estimación teórica para la síntesis de la corteza de TiO ₂ en el fotocatalizador GW@TiO ₂	138
5.4.3.3.	Estimación teórica del área del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ y las esferas de SiO ₂	140
6	Diseño, síntesis y estudio de un nuevo fotocatalizador magnético SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ para procesos fotooxidativos a pH 7.....	143
6.1.	Introducción.....	145
6.2.	Resultados y discusión.....	149
6.2.1.	Síntesis y caracterización del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	149
6.2.2.	Estudios de adsorción de OPP en el fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	160
6.2.3.	Estudio de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	160
6.2.4.	Estudio de la reusabilidad del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	164
6.2.5.	Estudio de resonancia paramagnética electrónica.....	166
6.2.6.	Discusión del mecanismo fotocatalítico de eliminación del OPP.....	171
6.3.	Conclusiones.....	176
6.4.	Experimental.....	177

6.4.1. Síntesis del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	177
6.4.2. Estudios de adsorción del OPP sobre la superficie del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	178
6.4.3. Estudios de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	179
6.4.4. Estudio de reciclabilidad del fotocatalizador SiO ₂ @TiO ₂ @Fe ₃ O ₄	180
6.4.5. Estudios de resonancia paramagnética electrónica.....	180
7. Nuevo fotocatalizador basado en TiO₂ soportado para el tratamiento de aguas residuales en flujo continuo.....	183
7.1. Introducción.....	185
7.2. Resultados y discusión.....	189
7.2.1. Síntesis y caracterización del composite de SiO ₂ -TiO ₂	189
7.2.2. Estudio de la capacidad de adsorción del composite SiO ₂ -TiO ₂	200
7.2.3. Evaluación de la capacidad fotocatalítica del composite de SiO ₂ -TiO ₂	202
7.2.4. Mineralización de fenol mediante el composite SiO ₂ -TiO ₂ en un fotorreactor de flujo continuo.....	204
7.3. Conclusiones.....	209
7.4. Experimental.....	210
7.4.1. Síntesis del composite SiO ₂ -TiO ₂	210

7.4.2.	Cálculos teóricos.....	211
7.4.2.1.	Estimación teórica para la síntesis de la capa de TiO ₂ sobre la GW.....	211
7.4.2.2.	Estimaciones teóricas para la decoración de la GW con las esferas de SiO ₂ @TiO ₂	212
7.4.3.	Análisis de la capacidad de adsorción-desorción del composite SiO ₂ -TiO ₂	214
7.4.4.	Evaluación de la Actividad Fotocatalítica del Compuesto SiO ₂ -TiO ₂	215
7.4.5.	Medidas de corriente fotogenerada.....	216
7.4.6.	Mineralización de fenol por el composite SiO ₂ -TiO ₂ en un fotorreactor SPS de flujo continuo..	216
8.	Instrumentación	219
8.1.	Técnicas e instrumentos de caracterización.....	221
8.2.	Técnicas e instrumentación de análisis.....	229
8.3.	Fotorreactores.....	231
9.	Conclusions	235
10.	Bibliografía	239
	Annex I. Dissemination of results	299

Capítulo 1

Introducción

1.1. El agua: perspectiva actual del estrés hídrico

Desde la célula más pequeña hasta el organismo más grande, el agua es un factor clave para el desarrollo de la vida tal y como la conocemos. Huelga decir la importancia que esta posee en el organismo humano, el cual está constituido por más de un 60 % de agua [1]. Tal importancia se materializó en 2010 cuando la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al acceso a agua potable, así como a su saneamiento. Sin embargo, en 2020 el 26% de la población mundial aún carecía de un sistema seguro de suministro y saneamiento de agua, mientras que en 2017 más de 220 millones de personas necesitaron tratamientos contra enfermedades relacionadas con aguas contaminadas y purificaciones deficientes [2]. Además del estrés hídrico que muchas regiones sufren debido a los deficientes sistemas de saneamiento de aguas, las predicciones por el cambio climático prevén que en 2025 la mitad de la población mundial vivirá en zonas de escasez hídrica severa [3,4].

Ante una realidad donde las dificultades para acceder a agua potable ganan protagonismo, la Unión Europea creó en el año 2000 la Directiva Marco del Agua DMA (2000/60/CE), una legislación común para asegurar la calidad del agua y para establecer objetivos ambientales homogéneos entre los estados miembros. Dentro de esta Directiva se logró la formulación de una lista de 33 compuestos conocidos como Sustancias Prioritarias. Una Sustancia Prioritaria es un compuesto que puede suponer un riesgo debido a tres puntos clave: muestra un peligro intrínseco a la naturaleza de la sustancia, presenta ecotoxicidad acuática y/o humana, y presenta riesgos para la captación de agua potable.

La Directiva 2013/39/UE actualizó esta lista hasta 45 sustancias y estableció que los Estándares de Calidad Ambiental deben alcanzarse antes de finales de 2027 para todas las sustancias incluidas. Sin embargo, la directiva destaca que los tratamientos de aguas residuales pueden ser costosos debido a la naturaleza de las sustancias, por lo que sugiere el desarrollo de tecnologías innovadoras para obtener un tratamiento más barato.

1.1.1. Contaminantes de preocupación emergente

Un contaminante del agua se define como sustancia capaz de causar efectos perjudiciales en la vida acuática. De hecho, generalmente la contaminación del agua se encuentra íntimamente relacionada con la explotación intensiva de la agricultura y el rápido desarrollo industrial requerido para hacer frente a las demandas sociales [5]. Entre las diferentes sustancias calificadas como contaminantes del agua podemos encontrar metales como el cadmio, el plomo o el mercurio, compuestos bencílicos o compuestos halogenados, entre otros.

Sin embargo, recientemente se ha introducido un nuevo concepto en el campo de los contaminantes del agua: los Contaminantes de Preocupación Emergente (*Contaminants of Emerging Concern*, CECs por sus siglas en inglés). Este término suele referirse a compuestos de diferente origen y composición química, cuya presencia en el medio ambiente no es significativa en términos de distribución o concentración, por lo que pueden haber pasado desapercibidos [6], y hay poca información sobre su impacto potencial en el medio ambiente. Sin embargo, los equipos actuales altamente especializados así como las técnicas analíticas modernas, permiten detectar y cuantificar estas sustancias, dando lugar a una preocupación cada vez mayor debido a su extendida presencia en medios acuáticos [7,8]. Entre

los distintos CECs ya detectados, podemos encontrar sustancias como aditivos alimentarios, compuestos farmacéuticos, drogas ilegales, hormonas esteroideas, pesticidas, retardantes de llama, surfactantes, o productos derivados del estilo de vida actual como la cafeína o la nicotina [9–12].

Frente a la falta de control sobre los CECs, la Unión Europea concibió la directiva 2013/39/EU y creó tentativamente la Lista de Vigilancia de CECs (2015/495/EU) con el objetivo de registrar y controlar estas sustancias, ya que presentan efectos sobre el medio ambiente y los seres humanos todavía muy desconocidos. No obstante, estudios recientes ponen de manifiesto su riesgo significativo debido a efectos toxicológicos por exposiciones constantes y prolongadas, dando lugar a efectos crónicos o nocivos [13,14].

1.1.2. Sistemas de tratamiento de aguas residuales tradicionales

El agua contaminada se trata generalmente en plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) convencionales. El proceso de tratamiento se divide en cuatro subprocesos consecutivos: en primer lugar, el pretratamiento (1) de una EDAR está constituido por una serie de procesos destinados a eliminar todo aquel material capaz de dañar cualquier parte del sistema de tratamiento de agua. Así, mediante procesos de decantación, filtración y separación, se elimina una gran mayoría del material macroscópico que entra junto al agua contaminada. Seguidamente, el tratamiento primario (2) aplica de nuevo sistemas físicos de separación para terminar de aislar materiales como sedimentos o materia orgánica macroscópica.

A continuación, el tratamiento secundario (3) tiene como objetivo la eliminación de aquella materia orgánica que no ha podido ser

eliminada en los tratamientos previos. Para llevar a cabo este cometido, se someten las aguas residuales a un tratamiento biológico donde bacterias, protozoos, hongos, algas y gusanos, utilizan la materia orgánica como nutrientes y la transforman en CO₂ y H₂O. No obstante, este tratamiento es un punto muy delicado dentro de todo el sistema de tratamiento de aguas, no solo por las condiciones necesarias para el correcto funcionamiento de los microorganismos utilizados [15], sino porque la presencia de compuestos químicos no biocompatibles puede deteriorar las condiciones del tratamiento biológico y eliminar los microorganismos empleados incapacitando el tratamiento biológico de la EDAR [16,17].

Finalmente, el tratamiento terciario (4) consiste en una serie de procesos específicos necesarios según la calidad del agua que se pretenda conseguir. Tratamientos como la cloración, la ozonización o la irradiación con luz UV, se incluyen como procedimientos clave para la eliminación de microorganismos aún persistentes, así como, para la oxidación de contaminantes orgánicos que no se hayan podido eliminar en los pasos previos. A pesar del desempeño de las tecnologías aplicadas en las EDAR, estas no están diseñadas específicamente para la eliminación de los CECs [18,19]. Por ejemplo, fármacos como las carbamazepinas o el diclofenaco, edulcorantes artificiales de sucralosa, compuestos de contraste para Rayos X y productos químicos halogenados como fungicidas y herbicidas, persisten durante todo el tratamiento al que son sometidos en las EDAR llegando a porcentajes de eliminación inferiores al 25% [20,21].

Estos precedentes resaltan la necesidad de encontrar nuevos tratamientos capaces de eliminar de forma eficiente los CECs. La comunidad científica ya ha hecho algunos avances en esta dirección mediante el desarrollando nuevos sistemas de ultrafiltrado con membranas, el uso de adsorbentes, la fotólisis directa o la aplicación de tecnologías basadas en procesos de oxidación avanzada [22–25]. Sin embargo, las técnicas desarrolladas aún tienen por delante años de estudio para llegar a una aplicabilidad real en las plantas de tratamiento de aguas residuales [26,27].

1.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs por su nombre en inglés) son una opción atractiva y prometedora para la eliminación efectiva de contaminantes orgánicos. Los AOPs se definen como aquellos procesos que involucran la generación de especies reactivas de oxígeno (*Reactive Oxygen Species*, ROS por su nombre en inglés) en una concentración suficiente como para llevar a cabo la purificación del agua [28]. El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es una de las ROS más oxidante gracias a su potencial de oxidación de 2.8 V a pH 0 o 1.95 V a pH 14 *vs* SCE (*Saturated Calomel Electrode*, SCE por su nombre en inglés); por lo que es capaz de reaccionar rápidamente con cualquier molécula orgánica presente en el medio, con constantes de velocidad de reacción comprendidos en el rango de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [29,30]. Este hecho, unido a su baja selectividad, hacen del $\cdot\text{OH}$ una especie clave para la mineralización de cualquier contaminante orgánico, dando CO_2 y H_2O como subproductos del proceso [31,32]. Sin embargo, también implica que el tiempo de vida de esta especie radicalaria

sea muy corto, siendo necesario producirla *in situ* durante su aplicación [33].

Actualmente, los AOPs están basados principalmente en UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton, plasmas no térmicos, sonólisis, fotocátalisis, radiólisis, procesos de oxidación con agua supercrítica o la generación de otras especies reactivas de oxígeno, tales como el radical anión superóxido (O₂⁻), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el oxígeno singlete (¹O₂) [34–36].

Los diferentes sistemas capaces de llevar a cabo procesos de oxidación avanzada refuerzan la versatilidad de reacción con contaminantes orgánicos que presentan las ROS y los convierte en alternativas potenciales a los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas para la eliminación de los CECs [37–40]. No obstante, muy pocos sistemas para la generación de ROS han superado la fase de laboratorio y se han aplicado en la industria para el tratamiento de aguas contaminadas reales. Como excepción cabe mencionar a los sistemas basados en ozono (UV/O₃ y UV/O₃/H₂O₂) [41,42]. De hecho, la capacidad oxidante del O₃ (E⁰ = 2.07 vs SCE) complementado con radiación UV (λ < 350 nm) y un precursor de radicales como el peróxido de hidrógeno, convierten a estos sistemas en fuentes de radicales hidroxilo (ver reacciones 1 y 2) y, consecuentemente en sistemas eficientes para la remediación de aguas residuales [43–46].



Entre los AOPs, los sistemas basados en la fotocátalisis solar son particularmente interesantes ya que pueden considerarse como una metodología ecológica impulsada por energía limpia, lo cual implica condiciones más suaves que otros sistemas basados en

AOPs, o en tecnologías convencionales [47,48]. La posibilidad de evitar catalizadores basados en metales pesados peligrosos e insalubres, fuertes agentes químicos oxidantes/reductores y el beneficio proveniente del uso del sol como fuente de luz verde gratuita, convierten la fotocatalisis en una prometedora tecnología para la generación de especies radicalarias y el tratamiento de aguas residuales.

1.2.1. La fotoquímica

La fotoquímica es la rama de la química dedicada a estudiar aquellos procesos químicos y físicos debidos a la interacción de la materia con radiación de longitud de onda comprendida entre 200 y 800 nm, desde el UV hasta el infrarrojo cercano (ver Figura 2).

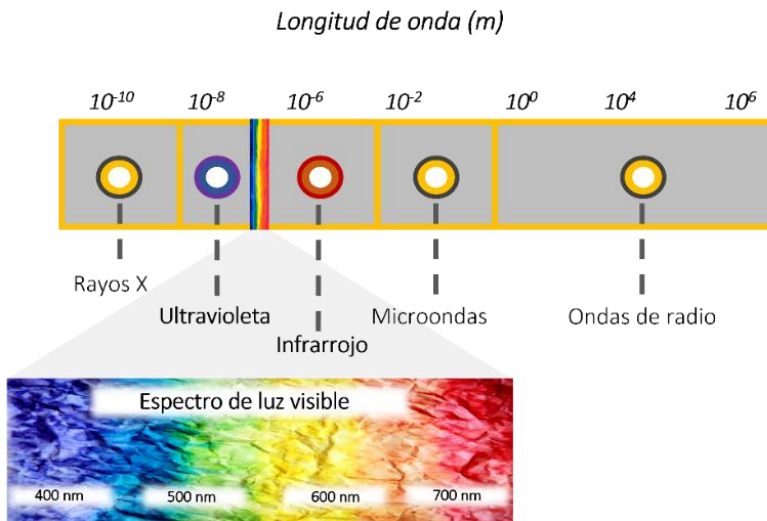


Figura 1. Espectro electromagnético donde se detalla el espectro de radiación visible

Así, la primera ley de la fotoquímica conocida como la ley de Grotthus-Draper dicta que: “solo la luz que es absorbida por un

sistema puede inducir un cambio fotoquímico". De hecho, para que la materia sea capaz de absorber radiación deben de cumplirse dos puntos clave: *i)* que dicha materia presente grupos funcionales capaces de absorber radiación, también llamados cromóforos, y que *ii)* la energía del fotón incidente sea adecuada para ser fotoquímicamente activa.

De este modo, el punto *i)* introduce el término cromóforo, el cual está definido por la IUPAC como *la parte de una entidad molecular formada por un átomo o un grupo de ellos en el que se localiza aproximadamente la transición electrónica responsable de una banda espectral específica* [49]. Mientras que el punto *ii)* nos explica que la separación energética entre el estado fundamental de la materia y su primer estado excitado debe coincidir con la energía del fotón incidente.

La fotocatalisis se basa en el uso de estos dos principios para el diseño de materiales capaces de facilitar energéticamente reacciones que, tradicionalmente serían energéticamente costosas. De hecho, la química clásica se basa en el uso de energía térmica para superar las energías de activación de las reacciones químicas, mientras que en la fotocatalisis la energía empleada en un proceso fotoquímico viene dada por los fotones absorbidos: *por cada cuanto de luz que se absorbe, sólo una molécula de sustrato puede reaccionar* (Ley de Stark-Einstein, segunda ley de la fotoquímica). Por lo tanto, la energía obtenida por la molécula absorbente mediante su interacción con la radiación incidente permite superar la barrera energética de la subsecuente reacción química, ver Figura 2. Además, cabe resaltar la selectividad de las reacciones fotoinducidas frente a las activadas térmicamente: mientras en estas últimas toda la mezcla de reacción se calienta a la misma temperatura, en las fotocatalizadas podríamos idealmente modular la radiación incidente para que sea absorbida únicamente por la molécula objetivo.

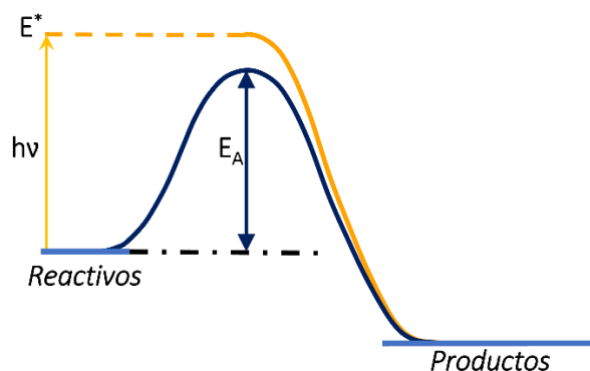


Figura 2. Diagrama energético de reacción simplificado para ejemplificar la diferencia entre la barrera energética de una reacción activada térmicamente (azul) frente a una reacción fotoinducida (amarillo), donde E_A es la energía de activación, $h\nu$ la energía absorbida por la molécula fotosensible y la E^* la especie excitada de la molécula tras la absorción de energía.

1.2.2. La fotocatalisis como proceso de oxidación avanzada

En general, la fotocatalisis puede ser homogénea o heterogénea, según el estado físico en el que se encuentren tanto el fotocatalizador como las especies que reaccionan. En el proceso de fotocatalisis homogénea, todas las especies reaccionantes existen en estados físicos similares, ya sean líquidos, sólidos o gaseosos. Mientras que la fotocatalisis heterogénea implica la presencia del fotocatalizador o de las especies reaccionantes, en un estado físico diferente a los otros componentes de la reacción. Además, la naturaleza del fotocatalizador empleado también es un punto muy importante para el correcto diseño de los sistemas de tratamientos de agua basados en AOPs. De este modo, los fotocatalizadores pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, metales de transición en forma de complejos, disueltos o en forma de suspensiones o lechos fijos. Conocer el

comportamiento fotoquímico de los catalizadores es un punto clave en el tratamiento de aguas contaminadas.

1.2.2.1. Fotocatalizadores orgánicos

La primera etapa en un proceso fotoquímico es la absorción de luz por parte del cromóforo (M), para llegar a un estado excitado (M*), tal y como se muestra en la reacción 3.



Tras la excitación, puede sufrir diferentes procesos de desactivación para volver a su estado fundamental. El diagrama de Jablonski (Figura 3) muestra todos los procesos que pueden suceder desde la absorción de un fotón.

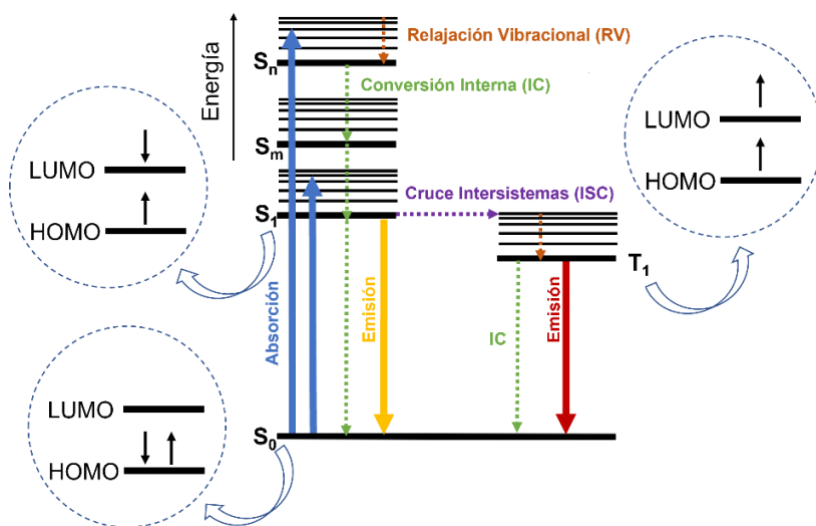


Figura 3. Diagrama de Jablonski y configuración de espín en el HOMO y LUMO para el estado fundamental (S₀), el primer estado excitado singlete (S₁) y el primer estado excitado triplete (T₁).

De este modo, la materia en estado fundamental (S₀) absorbe un fotón incidente. El resultado de este proceso es la excitación de

un electrón a un estado electrónico de mayor energía llamado estado excitado singlete ($S_1, S_2 \dots S_n$; dependiendo de la energía absorbida). Después, el electrón excitado puede perder energía mediante procesos no radiativos (relajación vibracional, **RV**) y relajarse desde estados excitados de mayor energía, hasta situarse en el primer estado excitado singlete (S_1) mediante un proceso llamado conversión interna (**IC**).

El electrón situado ahora en el S_1 puede llevar a cabo diferentes procesos. En primer lugar, puede regresar al estado S_0 mediante procesos no radiativos (**IC**) o mediante el proceso radiativo llamado emisión de fluorescencia. Otro proceso que puede sufrir el electrón desde el S_1 es la conversión de spin mediante un proceso llamado cruce intersistemas (*Intersystem crossing*, **ISC**; por su nombre en inglés). Este proceso coloca al electrón en el estado excitado triplete (T_1) desde el cual puede sufrir diversos procesos de desactivación. Por una parte, el electrón puede volver al S_0 mediante la relajación no radiativa por **ISC**, por otra parte, dicha relajación puede llevarse a cabo mediante el proceso radiativo de emisión de fosforescencia.

Adicionalmente, un electrón situado en el estado excitado S_1 o T_1 puede interactuar con la materia situada alrededor mediante procesos de transferencia de energía o procesos de transferencia electrónica. Generalmente, en el campo del tratamiento de aguas por fotocatalisis, la mayoría de los procesos suceden por transferencia de electrones, por lo que en esta disertación nos centraremos en este tipo de procesos [50–52].

Así, un proceso de transferencia electrónica conlleva la superposición de los orbitales de dos moléculas, una que hará la función de donante de electrones (**D**) y otra, que será el aceptor de estos (**A**). Podemos encontrar dos escenarios posibles para el proceso de transferencia electrónica: que **D** sea la especie excitada (D^*) y le transfiera electrones a **A** en su estado

fundamental o, por el contrario, que A se encuentre en un estado excitado (A^*) y acepte los electrones de D que se encuentra en su estado fundamental [53,54].

En el primer escenario (ver Figura 4), el electrón se transfiere desde el orbital LUMO de D^* hasta el orbital LUMO de A dando lugar al radical catión D^+ y al radical anión A^- .

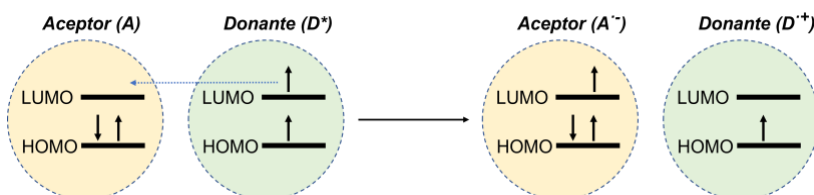


Figura 4. Transferencia electrónica desde un donante de electrones en su estado excitado (D^*) a un aceptor de electrones en su estado fundamental (A).

En el segundo escenario planteado (ver Figura 5), un electrón se transfiere desde el orbital HOMO de D hasta el orbital HOMO de A^* dando otra vez, el radical catión D^+ y al radical anión A^- .

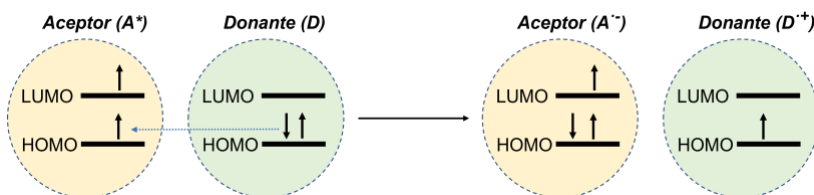


Figura 5. Transferencia electrónica desde un donante de electrones en su estado fundamental (D) a un aceptor de electrones en su estado excitado (A^*).

Desde el punto de vista termodinámico, los procesos redox que implican una de las especies en estado excitado (procesos fotoredox) se pueden evaluar mediante la ecuación de Gibbs fotoinducida (ecuación 1) [55].

$$\Delta G_{et}^0 = - \left[E_{red}^0(A/A^{\cdot-}) - E_{red}^0(D^{\cdot+}/D) \right] - E^*(A) + \Delta E_{Coulom} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde $E_{red}^0\left(\frac{A}{A^{\cdot-}}\right)$ es el potencial de reducción de la especie aceptora de electrones, $E_{red}^0\left(\frac{D^{\cdot+}}{D}\right)$ es el potencial de reducción de la especie donante de electrones, $E^*(A)$ es la energía del estado excitado de la molécula aceptora y el término coulombico (ΔE_{Coulom}) mide las interacciones entre los iones y el solvente. Este último término podría descartarse cuando se utilizan disolventes polares con constantes dieléctricas elevadas que reducen la atracción coulombica entre iones [56]. Por otro lado, si se quisiera analizar el primer escenario, el término $E^*(A)$ debería sustituirse por $E^*(D)$.

Sin embargo, el análisis termodinámico únicamente nos habla de la viabilidad de la reacción, mientras que el análisis cinético es el que marca si la reacción tendrá lugar. Las especies excitadas presentan tiempos de vida muy cortos en los que se debe dar la reacción. Por lo tanto, ambos análisis deben tenerse en cuenta para comprender el mecanismo involucrado en un proceso fotocatalítico.

Para poder llevar a cabo el análisis cinético de los procesos fotocatalíticos, son necesarias técnicas espectroscópicas tales como la fluorescencia en tiempo resuelto o la fotólisis de destello laser (*laser flash photolysis*, LFP por su nombre en inglés) para estudiar las variaciones del tiempo de vida del estado excitado singlete y del estado excitado triplete, respectivamente en presencia de otras especies.

En términos generales, el análisis de fluorescencia de estado estacionario estudia la interacción entre una molécula (*quencher*, Q por su nombre en inglés) y el estado excitado singlete del fotocatalizador. Así, una interacción entre el estado fundamental

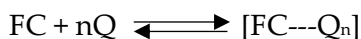
o el estado excitado singlete del fotocatalizador y Q, se traducirá en la disminución de la intensidad de emisión del estado excitado singlete del fotocatalizador. La constante cinética de este proceso puede determinarse mediante la ecuación de Stern-Volmer (ecuación 2):

$$\frac{I_0}{I_i} = 1 + K_{SV} \times [Q]_i \quad \text{Ec. 2}$$

$$k_q = \frac{K_{SV}}{\tau_0} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde I_0 y I_i (unidades arbitrarias) son la emisión del fotocatalizador antes y después de la adición del Q respectivamente, K_{SV} (M^{-1}) es la constante de Stern-Volmer, $[Q]_i$ (M) es la concentración de *quencher* en la disolución de medida, τ_0 es el tiempo de vida de la especie excitada antes de la adición de Q y k_q ($M^{-1}s^{-1}$) es la constante cinética de desactivación. Los resultados obtenidos de estos experimentos indican la interacción Q y de especie excitada. No obstante, esta información no es inequívoca ya que la formación de un complejo entre el estado fundamental del fotocatalizador y Q conlleva un descenso de la intensidad de emisión de fluorescencia, la cual no corresponde a una interacción real con el estado excitado singlete.

La formación de un complejo de estado fundamental o complejo “oscuro” y su estequiometría puede investigarse a través del experimento de Job [57,58]. En este experimento, se varía la fracción molar entre el fotocatalizador (FC) y el Q en diferentes disoluciones y se registran su espectros de UV a una longitud de onda determinada. Al no conocer la estequiometría de complejación, el equilibrio quedaría descrito según:



De este modo, la constante de equilibrio viene dada por la ecuación 4.

$$K = \frac{[FC - Q_n]}{([FC]_o - [FC - Q_n])([Q]_o - n[FC - Q_n])^n} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde $[FC]_o$ es la concentración inicial de fotocatalizador, $[Q]_o$ es la concentración inicial de Q y $[FC - Q_n]_o$ es la concentración del complejo formado en el equilibrio. Por ejemplo, si la relación estequiométrica fuera 1:1, puede utilizarse la relación de Benesi-Hildebrand para determinar la constante de complejación a partir de los datos obtenidos previamente de los estudios de fluorescencia en estado estacionario (ecuación 5) [58].

$$\frac{I_0}{I_i} = (1 + K_{SV}[Q]_i) \times (1 + K_a[Q]_i) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde K_a es la constante de asociación del complejo de estado fundamental. Reordenando esta expresión mediante la componente cinética, encontramos que K_a se puede obtener linealmente de según la ecuación 6:

$$\left(\frac{I_0}{I_i} - 1\right) = (k_q\tau_0 + K_a) + (k_q\tau_0 K_a[Q]) \quad \text{Ec. 6}$$

En el caso que solo se observe la variación de la intensidad de la emisión de fluorescencia ($k_q = K_{SV} = 0$), la ecuación 6 se simplifica obteniendo la ecuación 7:

$$\frac{I_0}{I_i} = 1 + K_a[Q] \quad \text{Ec. 7}$$

Por lo tanto, es necesario llevar a cabo experimentos en tiempo resuelto para determinar exactamente la contribución de la especie excitada. Estos pueden ser de fluorescencia (donde analizaríamos la componente cinética del estado excitado

singlete) o de LFP, en el que analizaríamos la componente cinética del estado excitado triplete. Así, en estos experimentos analizamos la variación del tiempo de vida del estado excitado singlete o triplete, tras el aumento de la concentración de Q en la disolución de medida. La componente cinética se calcula a través de la ecuación de Stern-Volmer (ecación 8):

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_0} + k_q \times [Q]_i \quad \text{Ec. 8}$$

Donde τ_i (s) es el tiempo de vida de la especie excitada después de haber añadido una concentración de Q.

Además de poder oxidar los compuestos orgánicos presentes en el medio directamente, algunos fotocatalizadores también pueden generar especies reactivas de oxígeno (ROS) [59–61]. En este sentido, una estrategia muy interesante para la eliminación de contaminantes orgánicos es la generación de ROS y, en particular de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), a partir de la interacción del estado excitado triplete del fotocatalizador con el oxígeno molecular [62,63]. Estos dos posibles caminos para la oxidación de compuestos orgánicos se clasifican como Tipo I para las reacciones de transferencia electrónica o transferencia de hidrógeno, desde cualquier estado excitado del fotocatalizador, dando como resultado radicales. Por otra parte, las reacciones de Tipo II son aquellas en las que interacciona el fotocatalizador excitado con el oxígeno molecular, generando $^1\text{O}_2$ que posteriormente interaccionaría con los compuestos orgánicos, ver Figura 6 [64,65].

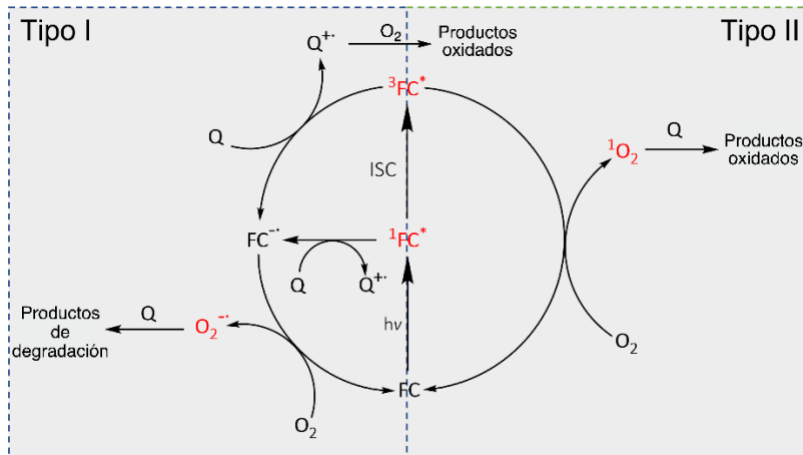


Figura 6. Esquema de la eliminación de CECs mediante reacciones de Tipo I y Tipo II donde FC es el fotocatalizador y Q los contaminantes orgánicos.

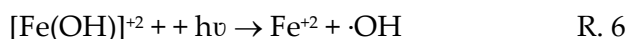
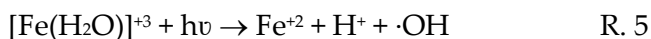
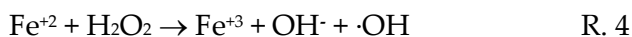
Los estudios cinéticos y termodinámicos que hemos explicado en este punto nos ayudan a determinar qué tipo de mecanismo (Tipo I o Tipo II) impera en la degradación de contaminantes.

1.2.2.2. Fotocatalizadores inorgánicos

Los fotocatalizadores inorgánicos son principalmente semiconductores, metales de transición que se encuentran disueltos (M^{+n}), en forma de óxidos metálicos (M_xO_y) o formando complejos en el medio de reacción. Al igual que para la fotocatálisis homogénea basada en moléculas orgánicas, para que un compuesto inorgánico actúe como un fotocatalizador se deben cumplir dos puntos importantes: en primer lugar, que el compuesto presente una separación entre bandas energéticamente adecuada para absorber la radiación incidente. En segundo lugar, que los potenciales de reducción y oxidación de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) del semiconductor sean propicios para poder llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Más aún, estas reacciones redox pueden generar las especies reactivas de

oxígeno que lleven a cabo la eliminación de los contaminantes orgánicos presentes en el medio.

El ejemplo más conocido de fotocatalisis empleada con un fotocatalizador inorgánico homogéneo es el proceso foto-Fenton [66–69]. Este se basa, en primer lugar, en la interacción del Fe^{+2} con el peróxido de hidrógeno dando lugar a la oxidación del metal y la formación de radicales hidroxilo, según la reacción 4. En segundo lugar, el Fe^{+3} es reducido en presencia de H_2O y bajo radiación UV-Vis, regenerando el Fe^{+2} y formando radicales hidroxilo, tal y como muestra la reacción 5.



Sin embargo, pese a la eficiencia de la tecnología foto-Fenton para la remediación de aguas, presenta limitaciones que generan problemas graves en su aplicación a gran escala. De hecho, la necesidad de mantener el sistema a $\text{pH} < 3$ para evitar la precipitación de óxidos de hierro y asegurar la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$, el cual es el complejo férrico con mayor fotoactividad [70], conlleva un post tratamiento de neutralización de grandes volúmenes de agua justo después de su remediación. Además, las soluciones resultantes que contienen una gran cantidad de iones relacionados con el hierro y partículas coloidales pueden causar problemas de residuos de lodos, por lo que es necesario un tratamiento adicional para la separación de estos residuos [71].

Los complejos de metales de transición son otro ejemplo de fotocatalizadores inorgánicos homogéneos. Específicamente, el complejo tris(2,2'-bipiridina) rutenio (II) ($\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}$) tiene la

capacidad de absorber radiación en el UV cercano y presenta una combinación de propiedades fotoquímicas, redox y espectroscópicas, idóneas para su uso en la eliminación de contaminantes orgánicos y bacterias en medios acuosos [72,73]. De hecho, el $\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}$ exhibe un rendimiento cuántico de generación de $^1\text{O}_2$ cercano a 0.5 en agua [74]. Además, el uso conjunto de $\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}$ con promotores de radicales crea un escenario idóneo para la eliminación de diferentes contaminantes orgánicos, como los derivados halogenados del fenol [75–77].

Sin embargo, la baja fotoestabilidad de estos complejos junto a los procesos económicamente costosos y necesarios para su separación del medio de reacción, impiden el escalado para el tratamiento de aguas contaminadas industriales [73,78].

1.2.2.3. Fotocatálisis heterogénea

Los fotocatalizadores homogéneos presentan un alta actividad y selectividad gracias a su distribución uniforme en el medio de reacción, lo que los convierte en una propuesta atractiva para la eliminación de CECs [79,80]. Sin embargo, su toxicidad en muchos casos [67,81], su baja fotoestabilidad [79,82–84], y el elevado coste asociado a su post tratamiento para evitar su liberación al medioambiente, limitan su uso únicamente a la escala de laboratorio. Muchas de estas restricciones pueden superarse mediante la heterogeneización de los fotocatalizadores homogéneos sobre materiales sólidos con el objetivo de facilitar su recuperación del medio de reacción. En este aspecto, los semiconductores son materiales fotocatalíticos ya heterogéneos y habitualmente mucho más fotoestables; sin embargo, suelen ser nanoparticulados por lo que su separación del medio de reacción también es compleja. Así, su uso en el campo de

descontaminación de aguas requiere de su soporte sobre materiales de fácil separación (como materiales micrométricos o de tamaños superiores).

El proceso de fotocatalisis heterogénea puede dividirse en cuatro etapas:

1. Transferencia de los reactivos desde el fluido a la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Absorción de luz y reacción en la superficie del fotocatalizador.
4. Desorción de los productos.

Los fotocatalizadores heterogéneos pueden estar basados tanto en moléculas orgánicas unidas a soportes generalmente inorgánicos, como en semiconductores en forma de óxidos metálicos (M_xO_y) u óxidos metálicos mixtos ($M_xN_yO_z$).

La heterogeneización de moléculas orgánicas para formar fotocatalizadores heterogéneos orgánicos se ha estudiado con el objetivo de alargar la vida media del fotocatalizador y poder separarlo del medio de reacción tras finalizar su función. En este sentido, las moléculas soportadas pueden producir la eliminación de los contaminantes adsorbidos a través de reacciones de Tipo I y/o Tipo II, tal y como vimos en el punto 1.2.2.1 [85–87]. Sin embargo, las ROS generadas no son selectivas a la hora de interactuar con las moléculas orgánicas por lo que puede provocar la disminución de la vida útil del fotocatalizador o incluso su degradación total [88,89]. Así, pese al avance que supone la heterogeneización de moléculas orgánicas para su eficiente separación del medio, se requieren más esfuerzos en el diseño de fotocatalizadores orgánicos soportados con una elevada fotoestabilidad.

Por otra parte, el uso de fotocatalizadores inorgánicos heterogéneos basados en semiconductores para la remediación de aguas contaminadas está muy extendido [90–93]. Está generalmente aceptado que cuando un semiconductor es irradiado con una energía superior o igual a la separación entre bandas (E_g), puede absorber dicha radiación promocionando un electrón (e^-) a la banda de conducción y dejando un hueco (h^+) en la banda de valencia (ver Figura 7).

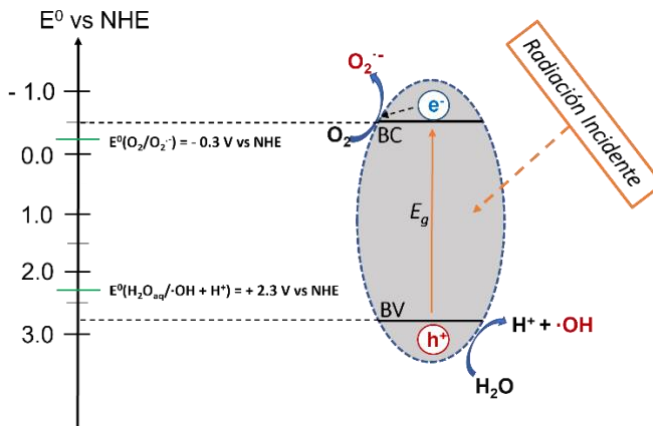


Figura 7. Representación esquemática del proceso de irradiación de un semiconductor y algunas de las posibles reacciones de reducción y oxidación desde su BV y BC.

Dependiendo de la posición energética de las bandas de conducción y de valencia, el par e^-h^+ fotogenerado es capaz de llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación, tal y como hemos visto en la Figura 7. En presencia de oxígeno y agua, la formación de especies reactivas de oxígeno $O_2^{\cdot-}$ y $\cdot OH$, está termodinámicamente favorecida siempre que el electrón fotogenerado en la BC tenga una energía menor que el potencial de reducción del O_2 ($E^0(O_2/O_2^{\cdot-}) = -0.3$ V vs NHE) y el hueco fotogenerado presente una energía mayor que el potencial de reducción del H_2O ($E^0(\cdot OH + H^+/H_2O_{aq}) = +2.3$ V vs NHE) [94–96]. Para que estos procesos tengan lugar, el par e^-h^+

fotogenerado deben disociarse y desplazarse desde el seno del semiconductor hasta la superficie de este. Una vez en la superficie, si el e^- fotogenerado tiene una energía menor que el potencial de reducción del $O_2/O_2^{\cdot-}$ y el h^+ fotogenerado presente una energía mayor que el potencial de reducción del $\cdot OH/H_2O$, se podrán llevar a cabo las respectivas reacciones redox. No obstante, el e^- y el h^+ fotogenerados pueden interactuar entre ellos y recombinarse, impidiendo la generación de ROS, ver Figura 8 [97].

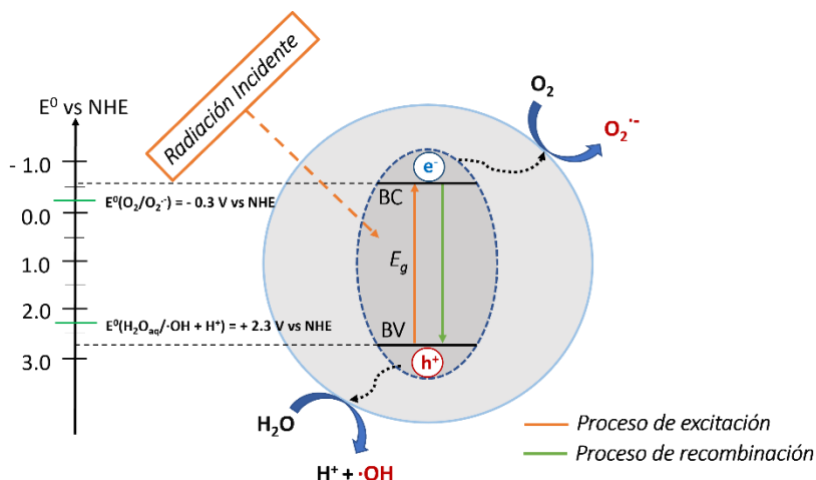


Figura 8. Representación esquemática del proceso de irradiación de un semiconductor en forma de óxido metálico (M_xO_y) y las consecuentes reacciones de reducción y oxidación.

La fotoeficiencia de este proceso puede reducirse si aumenta el proceso de recombinación del par e^-h^+ fotogenerado. De hecho, la fotoeficiencia de un semiconductor puede determinarse a través del estudio espectroscópico de la luminiscencia emitida en el proceso de recombinación del par e^-h^+ fotogenerado [98,99]. Sin embargo, los semiconductores presentan defectos en sus estructuras capaces de actuar como “trampas” tanto para los e^- como para los h^+ fotogenerados. Los defectos estructurales de un

semiconductor pueden representarse como vacantes de oxígeno (V_o) [100], excesos de oxígeno y oxígeno intersticial (O_i) [101–103], y vacantes de átomos del propio metal (V_M) [104]. Estos defectos puntuales se producen durante el proceso sintético del material o tras la interacción de este con especies químicas en el medio [105]. Algunos autores defienden que, si existe un defecto estructural disponible y energéticamente favorable para atrapar un e^- o h^+ , el proceso de recombinación se previene aumentando el tiempo en que las cargas se encuentran separadas y, por lo tanto, favoreciendo las reacciones redox posteriores (ver Figura 9) [106]. Así, la concentración de e^- y h^+ fotogenerados en los distintos defectos estructurales, sitios de elevada y baja densidad electrónica en la superficie del semiconductor, son considerados como los sitios activos del fotocatalizador metálico [107,108].

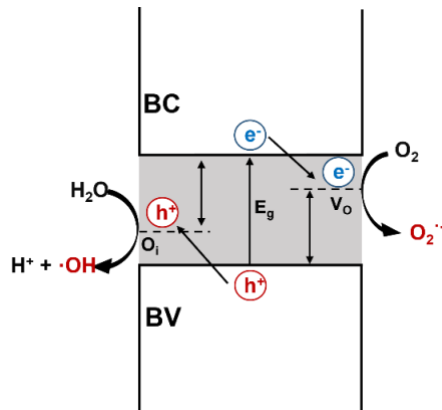


Figura 9. Esquema representativo de la separación de cargas y presencia de defectos estructurales en la matriz de semiconductor.

Sin embargo, cómo afectan los defectos estructurales a la separación de cargas es un tema que aún está en debate por la comunidad científica. Algunos autores defienden que estos actúan como centros de recombinación para los electrones y huecos fotoinducidos [109–111], y no como facilitadores de la separación de cargas [106,112,113].

A pesar de las diferentes posturas acerca de los defectos estructurales, un punto común en el que todos coinciden es que cuanto mayor sea el tiempo de existencia del par e^-h^+ fotogenerado, mayor será la eficiencia del proceso fotocatalítico. Por esta razón se han estudiado diferentes estrategias con el objetivo de ralentizar la recombinación del par e^-h^+ fotogenerado [114–117].

Una de las estrategias más extendidas es la decoración de un semiconductor con otro metal u óxido metálico. Esta estrategia se basa en la movilidad de los electrones fotogenerados entre las bandas de conducción de los dos metales. Tal y como podemos observar en la Figura 10, el electrón fotogenerado en el semiconductor capaz de absorber la radiación incidente (SC_1) es capaz de desplazarse a la banda de conducción del semiconductor que decora el primero (SC_2), separando las cargas del par e^-h^+ fotogenerado y ralentizando el proceso de recombinación. Aún más, si la banda de conducción de SC_2 presenta una energía favorable para la reducción del O_2 , este e^- puede ser responsable de la generación $O_2^{\cdot-}$.

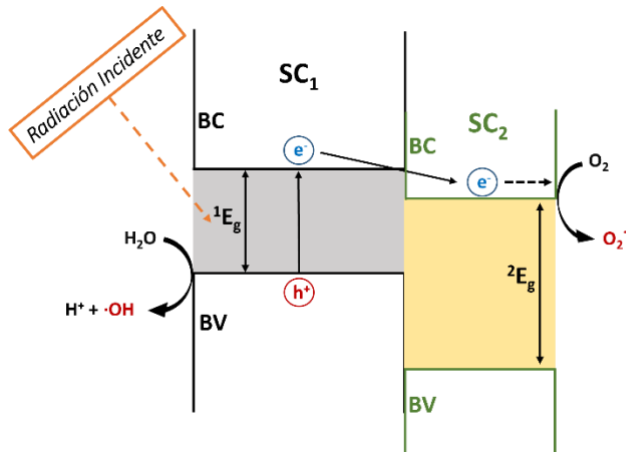
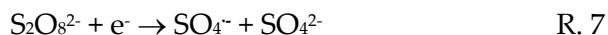


Figura 10. Esquema del movimiento electrónico entre las bandas de conducción de dos semiconductores.

De hecho, pese a que la separación de las cargas sea eficiente debido a la unión de distintos semiconductores, si la energía de la banda de conducción y valencia final donde terminen los electrones y huecos fotogenerados no presentan energías favorables, las subsecuentes reacciones redox no tendrán lugar y las especies radicalarias no se formarán. Por esta razón, actualmente se está estudiando el uso de promotores de radicales como una nueva línea de investigación implementada como AOPs [118–120].

Los promotores de radicales son especies químicas con gran facilidad para la formación de radicales. Entre otros, el peroxidisulfato (PDS, $S_2O_8^{2-}$) o el peroximonosulfato (PMS, HSO_5^-) son dos especies químicas de gran interés gracias a su capacidad para la generación de radicales sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), un radical con una capacidad oxidante ($E^0(SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}) = 2.5 - 3.1$ vs NHE) que compite con la del radical hidroxilo [121,122]. De este modo, la combinación de fotocatalizadores con una banda de conducción favorable puede provocar la formación de radicales sulfato eficientemente, tal y como se muestra en las reacciones 7 y 8 [118,123,124].



El análisis de las especies radicalarias formadas durante el proceso catalítico es importante para complementar los estudios espectroscópicos y elucidar de la forma más exacta los mecanismos de actuación de los fotocatalizadores. Por esta razón, a lo largo de esta tesis se utilizarán técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (*Electronic Paramagnetic Resonance*, EPR por su nombre en inglés) para postular los mecanismos de reacción para los fotocatalizadores diseñados.

El examen exhaustivo de las propiedades fotofísicas descritas en el punto 1.2.2.1 para fotocatalizadores orgánicos y en el punto actual para fotocatalizadores heterogéneos, es necesario para comprender los mecanismos de los procesos fotoredox y diseñar correctamente fotocatalizadores eficientes. No obstante, debido a que muchas de las técnicas mencionadas anteriormente no se encuentran disponibles en muchos laboratorios, no se le está dando la importancia pertinente al estudio de los mecanismos que describen la naturaleza de estos procesos. Además, muchas veces la complejidad de los mecanismos de reacción lleva a estudios superficiales que no definen bien la naturaleza de los mecanismos fotoredox. En este contexto, nuestro grupo de investigación pretende diseñar fotocatalizadores eficientes para la descontaminación de aguas residuales y estudiar los mecanismos fotoredox que intervienen en la eliminación de contaminantes orgánicos.

Chapter 2

Objectives

The main objective of this doctoral thesis is to design, synthesize, and evaluate new heterogeneous photocatalysts intended for the removal of organic contaminants in wastewater. To achieve this, the following specific objectives are established:

- To study the heterogenization of organic molecules as a strategy for the synthesis of heterogeneous organic photocatalysts.
- To demonstrate that the photophysical and photochemical behavior of photocatalysts in a heterogeneous medium cannot be predicted from studies in a homogeneous medium.
- To determine the photocatalytic mechanisms governing the degradation processes of organic contaminants.
- To investigate the photocatalytic dependence of heterogeneous photocatalysts based on their topological characteristics.
- To synthesize more efficient TiO₂-based photocatalysts for water decontamination using magnetite and oxidants.
- To synthesize efficient TiO₂-based photocatalysts for water decontamination in continuous flow systems.

Parte I

Fotocatálisis Orgánica Heterogénea

Preámbulo

Los diversos mecanismos de reacción de un fotocatalizador orgánico en medio homogéneo facilitan el diseño de un proceso de eliminación de contaminantes específico para cada contaminante y basado en su mecanismo de reacción.[61] Sin embargo, los fotocatalizadores orgánicos en medio homogéneos tienen una desventaja importante: su limitada estabilidad bajo la luz; lo que restringe su aplicabilidad práctica.

En este contexto, la primera parte de esta Tesis Doctoral se enfoca en el desarrollo y evaluación de un nuevo fotocatalizador orgánico. Específicamente, el Capítulo 3 presenta la heterogeneización de un colorante modelo como estrategia para aumentar la robustez y reusabilidad de los fotocatalizadores orgánicos. Con este objetivo, se investigó la incorporación de riboflavina (RF) en un soporte heterogéneo, utilizando para ello partículas de sílice (SiO_2). Este diseño propició la recuperación del fotocatalizador tras su uso y aumentó la fotoestabilidad de la RF, marcando una nueva vía de investigación basada en la modificación de las propiedades fotofísicas de un colorante mediante su heterogeneización.

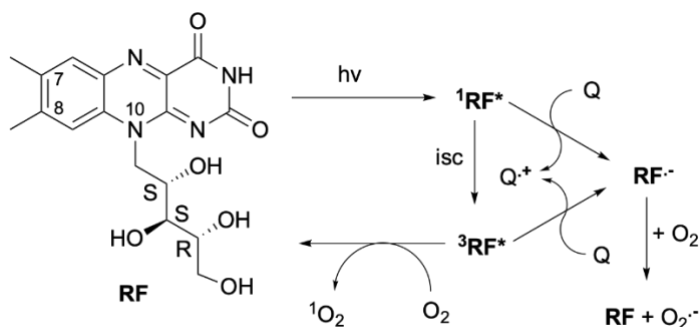
Capítulo 3

Fotocatalizador heterogéneo basado en riboflavina para la oxidación de contaminantes mediante procesos de transferencia electrónica

3.1. Introducción

La riboflavina (RF), también conocida como la vitamina B2, es la precursora del flavin mononucleótido y flavin dinucleótido en los organismos vivos [125]. Cuando la RF se encuentra presente en cursos de agua puede ser la causante de la eliminación “natural” de contaminantes, entre los cuales podemos encontrar derivados fenólicos. Este hecho convierte a la RF en un ejemplo representativo de fotocatalizador orgánico natural [61,80,83,87,126–131].

La estructura química de la RF está compuesta por un sistema tricíclico que presenta las posiciones 7 y 8 substituidas por un metilo cada una, así como una cadena de ribitilo en la posición N-10 (la estructura química de la RF se encuentra expuesta en el Esquema 1). Esta estructura confiere a la RF la capacidad de absorber tanto radiación UV como luz visible, mostrando dos máximos bien definidos a *ca.* 370 y 450 nm en su espectro de absorción.



Q = Dador de electrones

Esquema 1. Intermedios reactivos principales generados por la fotoexcitación de la Riboflavina (RF).

En los últimos años, la RF ha sido objeto de intensas investigaciones [132]. Dichos esfuerzos fueron impulsados en parte por sus prometedoras propiedades redox, ya que la

combinación de su potencial redox ($E_{\text{red}} = -0.29 \text{ V vs NHE}$) con la energía de sus estados excitados ($E_S = 2.48 \text{ eV}$ and $E_T = 2.17 \text{ eV}$), convierte la RF en un oxidante moderado, tanto desde su estado excitado singlete como desde el triplete, con valores tales como 2.19 V and 1.88 V, respectivamente [133–135]. Además, la RF es bien conocida por su capacidad de generar oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), el cual es producido eficientemente ($\Phi_\Delta = 0.49$) mediante un proceso de transferencia energética desde el $^3\text{RF}^*$ al oxígeno molecular (ver el Esquema 1) [125,133,135–137]. En este sentido, estudios cinéticos llevados a cabo en degradaciones fotocatalíticas de diversos contaminantes fenólicos y clorofenólicos mediadas por la RF en medio homogéneo, revelaron la eliminación eficiente de los contaminantes y la participación de diferentes especies, tales como el $^1\text{O}_2$, el anión radical superóxido (O_2^-) y/o el estado excitado singlete y/o triplete de la RF [79,83,138–140].

A pesar del buen rendimiento mostrado por la RF en la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, este fotocatalizador orgánico exhibe una importante limitación: su baja fotoestabilidad. Así, este comportamiento está directamente asociado a la reacción entre el $^3\text{RF}^*$ con la cadena de ribitilo y/o a la oxidación del sistema tricíclico de la RF por el $^1\text{O}_2$ generado. Como consecuencia, la capacidad de reúso de la RF es despreciable [62,84,141]. De este modo, pese a que el $^3\text{RF}^*$ es un intermedio clave para muchos de los procesos fotocatalíticos asociados a la RF, este también es el responsable directo de su propia fotodegradación.

A partir de este análisis se plantea el objetivo del presente capítulo: diseño y síntesis de un nuevo fotocatalizador orgánico basado en la RF, robusto y reutilizable para la eliminación de contaminantes de aguas residuales. Una vez sintetizado, el nuevo fotocatalizador heterogéneo fue sometido a una

caracterización fotofísica completa. Seguidamente, su potencial fotocatalítico, así como su fotoestabilidad, fueron estudiados en la fotodegradación de los contaminantes fenol (P), *orto*-fenilfenol (OPP), triclorofenol (TCP) y pentaclorofenol (PCP), donde las respectivas estructuras químicas se muestran en la Figura 11.

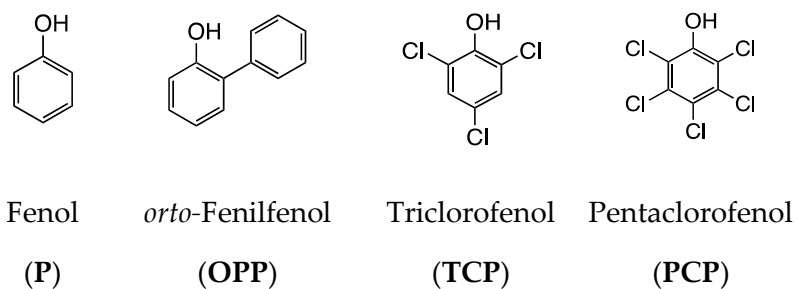


Figura 11. Estructura química de los contaminantes fenólicos seleccionados.

Además, se llevó a cabo un estudio cinético detallado que ayudó a proponer un mecanismo plausible para las fotodegradaciones observadas. Finalmente, comparamos la actuación como fotocatalizador de la RF en medio homogéneo y tras su heterogeneización, lo que nos llevó a resaltar la importancia de los experimentos fotofísicos en medio heterogéneo, antes que asumir un mecanismo similar para ambos.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Síntesis y caracterización del nuevo fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$

La RF fue incorporada a partículas de sílice (SiO_2) ya que son económicamente asequibles, de fácil disponibilidad y ofrecen una estabilidad mecánica elevada, así como una química de superficie bien conocida, la cual nos permite su derivatización [85,142,143]. Por ello, en primer lugar, se llevó a cabo la síntesis

de las esferas de SiO₂ como soporte heterogéneo mediante el método de Stöber, tal y como se muestra en el Esquema 2A.

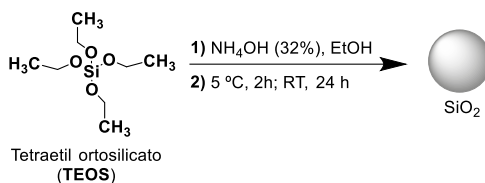
En segundo lugar, el diseño de un fotocatalizador heterogéneo y robusto se basó en la unión covalente de un gran número de moléculas de RF sobre la superficie de las partículas de SiO₂ previniendo así la formación del ³RF*. Mediante esta estrategia, las moléculas de RF se encuentran lo suficientemente cercanas como para sufrir una rápida desactivación desde sus estados excitados singlete (¹RF*), después de su excitación. Este efecto fue previamente descrito para la RF en medio homogéneo donde la aglomeración de las moléculas de RF daba lugar a la formación de dímeros [144]. De este modo, los dos puntos clave en la heterogeneización de la RF mediante su unión covalente a la superficie de las partículas de SiO₂ son: la elección de un compuesto apropiado con el que derivatizar la RF comercial y la posterior unión de la RF derivatizada a las esferas de SiO₂ mediante el uso de concentraciones apropiadas de ambos compuestos.

En este contexto, la RF fue derivatizada con 3-(etoxisilil)propil isocianato (TPI) para obtener el compuesto TPI₄RF, tal y como se muestra en el Esquema 2B. Finalmente, el TPI₄RF fue unido covalentemente a la superficie de las partículas de SiO₂ usando solamente un exceso moderado de este (basado en la cantidad necesaria para cubrir la superficie de las partículas de SiO₂, en base a la estimación descrita en el punto 3.4.3 del apartado *Experimental*) El proceso sintético detallado para el fotocatalizador **SiO₂-RF**, puede encontrarse en el punto 3.4.1 de la sección experimental.

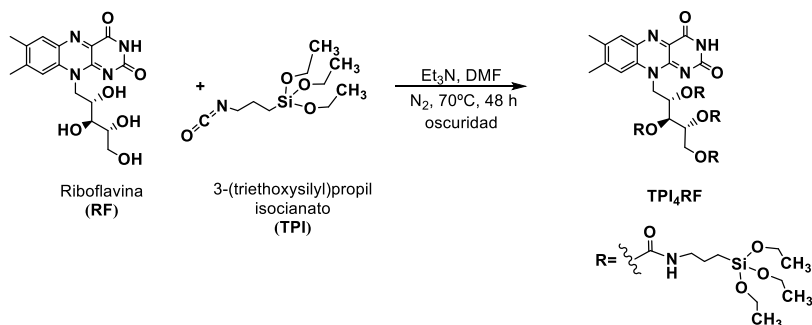
Tras su síntesis, el nuevo fotocatalizador heterogéneo **SiO₂-RF** fue exhaustivamente caracterizado. Así, las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) del fotocatalizador **SiO₂-RF** muestran una superficie

homogénea, tal y como puede apreciarse en la Figura 12; el diámetro de las partículas antes y después de la unión covalente, presenta una distribución Gaussiana, con el esperado incremento de tamaño tras el proceso de derivatización.

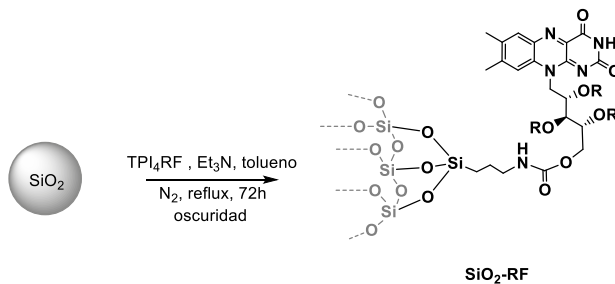
A)



B)



C)



Esquema 2. Síntesis del nuevo fotocatalizador heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-RF}$ en tres pasos: A) Síntesis de las partículas de SiO_2 ; B) Derivatización de la RF; C) Unión covalente de la RF derivatizada a las partículas de SiO_2 para obtener el fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$.

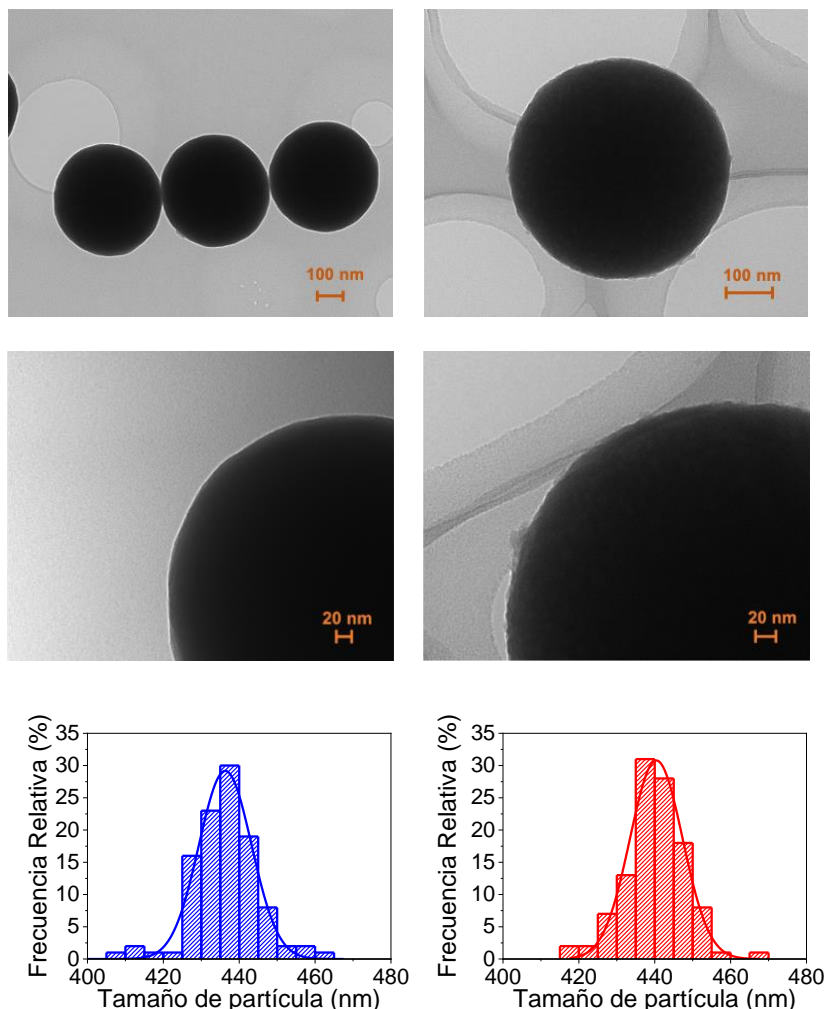


Figura 12. Imágenes de TEM y distribución del tamaño de partícula para las partículas de SiO₂ (izquierda) y del fotocatalizador SiO₂-RF (derecha).

La presencia de la RF en el fotocatalizador fue verificada inicialmente mediante el registro de su espectro de reflectancia difusa, donde se obtuvo la absorbancia (F(R)) mediante la función de Kubelka-Munk, tal y como se muestra en la Figura 13A. El fotocatalizador SiO₂-RF exhibe el característico espectro de UV-Vis del cromóforo de la RF: una banda intensa en la región del visible aprox. 446 nm, así como otra banda menos intensa pero igualmente bien definida en aprox. 348 nm. Este espectro se

comparó con el obtenido para el tetraacetato de riboflavina (RFTA) mostrado en la Figura 13B, un derivado de la RF seleccionado como el homólogo en medio homogéneo del fotocatalizador **SiO₂-RF**. La síntesis del RFTA se llevó a cabo según un procedimiento ya descrito en la literatura [145].

Posteriormente, se estimó la carga de RF en el fotocatalizador de **SiO₂-RF** y se obtuvo como resultado un 0.62% (w/w) mediante el espectro de UV-Vis de la suspensión del fotocatalizador en EtOH. El procedimiento de cálculo de carga de RF detallado se encuentra en el punto 3.4.2 de la sección experimental.

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) del fotocatalizador dio como resultado un valor de carga de RF ligeramente más elevado (0.84%).

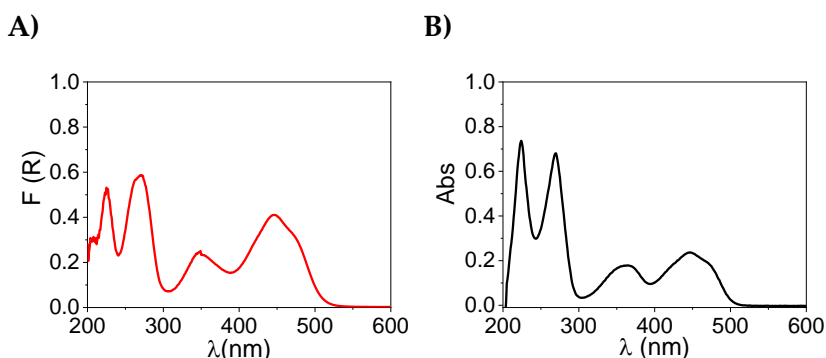


Figura 13. Espectro de reflectancia difusa del fotocatalizador SiO₂-RF (A) y espectro de UV-Visible de la RFTA (B) en EtOH.

Adicionalmente, con el objetivo de determinar la proximidad entre los cromóforos de RF en la superficie del fotocatalizador heterogéneo, estimamos el área ocupada por las unidades de RF unidas covalentemente a la superficie de **SiO₂-RF** (en nm²g⁻¹) y comparamos este valor con el área total de las partículas. Suponiendo una carga de 0.62 % RF (p/p) se calculó una superficie de 5.80×10^{18} nm² de RF g⁻¹ en el **SiO₂-RF**, mientras que se determinó un área total de 5.14×10^{18} nm² g⁻¹ para estas

partículas. Estos valores de área aseguran que la superficie de las esferas está completamente cubierta por las unidades de RF. El procedimiento detallado seguido para obtener ambas áreas se describe en el punto 3.4.3 del apartado experimental.

3.2.2. Propiedades fotofísicas del fotocatalizador **SiO₂-RF**

Tras la síntesis y la caracterización del nuevo fotocatalizador **SiO₂-RF**, se llevaron a cabo experimentos fotofísicos sistemáticos para evaluar si el diseño del fotocatalizador **SiO₂-RF** previene la formación de su estado excitado triplete.

3.2.2.1. Estudio del estado excitado singlete

Inicialmente, el estado excitado de singlete de **SiO₂-RF** se caracterizó y comparó con el del RFTA en medio homogéneo. Así, cuando se compararon sus espectros de emisión en estado estacionario en las mismas condiciones, la intensidad de la emisión para **SiO₂-RF** en suspensión fue mucho menor que la obtenida para RFTA, en disolución o en presencia de una suspensión de SiO₂ (0.4 mg mL⁻¹, Figura 14A). De hecho, el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) determinado para **SiO₂-RF** en EtOH:H₂O (4:1) fue de 0.02, mientras que Φ_f para RFTA fue de 0.4, similar al reportado en la bibliografía [146]. Como era de esperar, estas diferencias indican la aparición de una nueva y muy eficiente ruta de desactivación de la fluorescencia al unir el cromóforo a la superficie de las partículas de SiO₂. Además, el máximo de emisión se desplazó hacia el rojo tras la heterogeneización (531 nm frente a 516 nm), lo que indica un aumento de la deslocalización electrónica para el primer estado excitado singlete de **SiO₂-¹RF***.

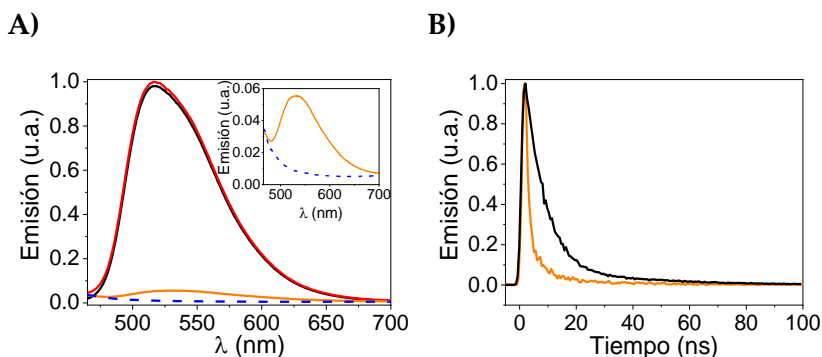


Figura 14. Emisión en estado estacionario (A) y tiempo resuelto (B) de: fotocatalizador **SiO₂-RF** (naranja), RFTA (negro), RFTA en presencia de una suspensión de las partículas de SiO₂ sintetizadas (rojo) y partículas de SiO₂ (0.4 mg mL⁻¹, azul punteado). Insert: Ampliación de la emisión correspondiente a **SiO₂-RF** y SiO₂. (Abs = 0.04 en EtOH:H₂O (4:1) a λ_{exc} = 375 nm).

Además, cuando se realizaron experimentos de fluorescencia en tiempo resuelto en EtOH:H₂O (4:1) al aire, el tiempo de vida de la fluorescencia (τ_F) para **SiO₂-¹RF*** resultó inferior al pulso de la lámpara (Figura 14B), que es mucho más corto que el valor determinado para RFTA en la misma mezcla de disolventes (τ_F = 7.6 ns) o los reportados para RF en medio acuoso o acetonitrilo (ca. 5 ns y 6.8 ns, respectivamente) [146,147].

Estos resultados actúan como una evidencia inequívoca de las interacciones de apilamiento pi-pi esperadas entre los cromóforos. Por lo tanto, la ruta de desactivación más probable del primer estado excitado de singlete del fotocatalizador heterogéneo (**SiO₂-¹RF***) indica una interacción de transferencia de carga con unidades de RF cercanas en estado fundamental.

3.2.2.2. Estudio del estado excitado triplete

En primer lugar, los espectros de absorción transitoria para el homólogo homogéneo RFTA y el fotocatalizador **SiO₂-RF** se

obtuvieron a partir de estudios de fotólisis de destello láser (*Laser Flash Photolysis*, LFP por su nombre en inglés). Así, el espectro de absorción transitoria del RFTA muestra una banda estrecha entre 340 y 380 nm y una banda ancha e intensa de 500 a 700 nm, que se asignan al $^3\text{RF}^*$ de acuerdo con la literatura [134]. Sin embargo, no se observó ninguna señal cuando se realizó el mismo experimento usando partículas de **SiO₂-RF** suspendidas en EtOH:H₂O (4:1). Este resultado sugiere dos escenarios posibles: por un lado, que el **SiO₂- $^3\text{RF}^*$** no se genera o que, por otro lado, en el caso de generarse, el **SiO₂- $^3\text{RF}^*$** tiene una vida demasiado corta para ser registrado en una escala de tiempo de nanosegundos. No obstante, para descartar la generación de **SiO₂- $^3\text{RF}^*$** con un tiempo de vida muy corto debido, por ejemplo, a la interacción de esta especie transitoria con la superficie de las partículas de SiO₂, se monitorearon las trazas de decaimiento a 680 nm de soluciones RFTA con y sin la presencia de partículas de SiO₂ (0.8 mg mL⁻¹). Este mismo experimento se repitió utilizando suspensiones de **SiO₂-RF** (0.8 mg mL⁻¹). Los resultados que se muestran en la Figura 15 revelaron que la ausencia del estado excitado triplete en el caso de **SiO₂-RF** en esta escala de tiempo no está relacionada con la presencia de partículas de SiO₂. De hecho, las trazas obtenidas de la disolución de RFTA no muestran ningún cambio en la intensidad de absorción ni en el tiempo de vida en presencia de partículas de SiO₂. Estos resultados indican que la desactivación del estado excitado singlete sigue una vía eficiente que evita el cruce entre sistemas al estado excitado triplete.

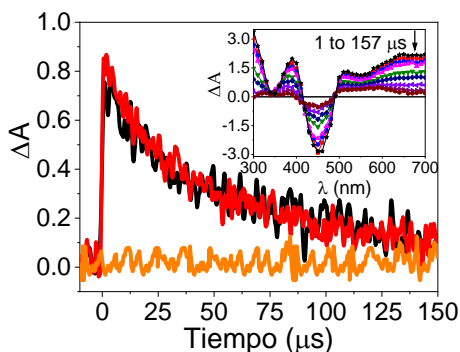


Figura 15. Desactivación de las trazas de absorción transitoria registradas a 680 nm después del pulso láser de una suspensión de **SiO₂-RF** (naranja), una disolución de RFTA (negro) y una disolución de RFTA en una suspensión (0.8 mg mL⁻¹) de las partículas de SiO₂ sintetizadas (rojo). Todos los experimentos se llevaron a cabo en EtOH:H₂O (4:1) en ausencia de oxígeno. Insert: Espectros de absorción transitoria obtenidos tras la excitación por LFP de RFTA en EtOH:H₂O (4:1) y en ausencia de oxígeno (Abs = 0.3 a λ_{exc} = 355 nm).

3.2.2.3. Estudio de generación de ¹O₂ por el fotocatalizador **SiO₂-RF**

Cuando se analizó una suspensión de **SiO₂-RF** (0.8 mg mL⁻¹) no se observó la fosforescencia característica del ¹O₂, con un máximo de emisión a 1270 nm, tal y como se muestra en la Figura 16. Este hecho está de acuerdo con la desactivación eficiente del **SiO₂-¹RF*** sin generación de **SiO₂-³RF***. Por el contrario, se observó una emisión clara correspondiente a ¹O₂ a partir de la disolución de RFTA, incluso cuando esta se encontraba en presencia de una suspensión de partículas de SiO₂ (véanse las trazas negras y rojas, respectivamente, en la Figura 16). En comparación con el rendimiento cuántico de oxígeno singlete (Φ_{Δ}) de RF en acetonitrilo de 0.47 [132], las propiedades fotofísicas logradas por **SiO₂-RF** indicaban que su fotoestabilidad debería haber mejorado.

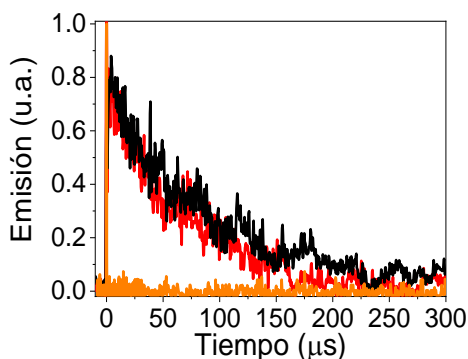


Figura 16. Desactivación de la emisión registrada a 1270 nm después del pulso láser de una suspensión de **SiO₂-RF** (naranja), una disolución de RFTA (negro) y una disolución de RFTA en presencia de una suspensión de partículas de SiO₂ sintetizadas (rojo). Todos los experimentos se llevaron a cabo en CH₃CN:D₂O (4:1) al aire (Abs = 0.1 a λ_{exc} = 355 nm, en todos los casos).

3.2.3. Adsorción de contaminantes en la superficie del fotocatalizador **SiO₂-RF**

La capacidad de adsorción de los contaminantes seleccionados en la superficie del fotocatalizador es un punto crucial para que este pueda funcionar como un fotocatalizador eficiente dado al corto tiempo de vida del estado excitado singlete y la ausencia de triplete y, por consiguiente, también de ¹O₂. Así, la adsorción de los contaminantes seleccionados se evaluó a partir de mezclas acuosas de los cuatro contaminantes (P, OPP, TCP y PCP, 5x10⁻⁵ M cada uno) y en presencia de **SiO₂-RF** (2.4 mg mL⁻¹, 20 mol%). Con este objetivo, se agitó una suspensión del fotocatalizador en presencia de P, OPP, TCP y PCP durante 1 hora en ausencia de luz para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los resultados de este experimento revelaron que aprox. 56 mol% de los contaminantes fueron adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, tal y como se muestra en la Figura 17. De este modo, a las concentraciones ensayadas, el OPP se eliminó por

completo de la disolución, el PCP mostró un valor de aprox. 80% de adsorción, mientras que en los casos de P y TCP su afinidad por la superficie de $\text{SiO}_2\text{-RF}$ fue mucho menor (aprox. 24% y 22% para P y TCP, respectivamente). Estos valores revelaron una asociación relevante entre el fotocatalizador heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-RF}$ y los contaminantes, lo que podría ser crucial para comprender los mecanismos involucrados en la fotodegradación de los contaminantes. Además, podría anticiparse que otros contaminantes, en general con mayor tamaño molecular, mostrarán al menos una afinidad de adsorción similar.

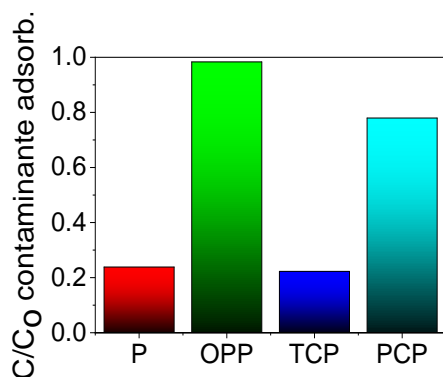


Figura 17. Fracción de los cuatro contaminantes fenólicos ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M, cada uno) adsorbidos en la superficie del fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$ (2.4 mg mL^{-1}).

3.2.4. Degradación fotocatalítica de contaminantes fenólicos

La capacidad del fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$ para la degradación de contaminantes orgánicos, se evaluó mediante la eliminación de los cuatro contaminantes fenólicos en medio aeróbico acuoso y bajo la irradiación con luz visible LED.

Para ello, una mezcla de cada contaminante de forma independiente (P, OPP, TCP o PCP, 2×10^{-4} M cada uno) o todos

los contaminantes juntos (P, OPP, TCP y PCP, 5×10^{-5} M cada uno) se irradió en presencia del fotocatalizador **SiO₂-RF** (2.4 mg mL⁻¹, 20 mol%) bajo luz LED centrada a 450 nm. Como se puede observar en la Figura 18, todos los contaminantes fenólicos fueron eliminados en 12 h. Más aún, en las primeras 4 h, los porcentajes de eliminación fueron tan altos como: 83%, 88%, 98% y 97.5% para P, OPP, TCP y PCP respectivamente, cuando se irradiaron por separado (Figura 18A), y ligeramente mayores (84%, 100%, 99% y 98% para P, OPP, TCP y PCP, respectivamente), cuando se irradiaron conjuntamente (Figura 18B).

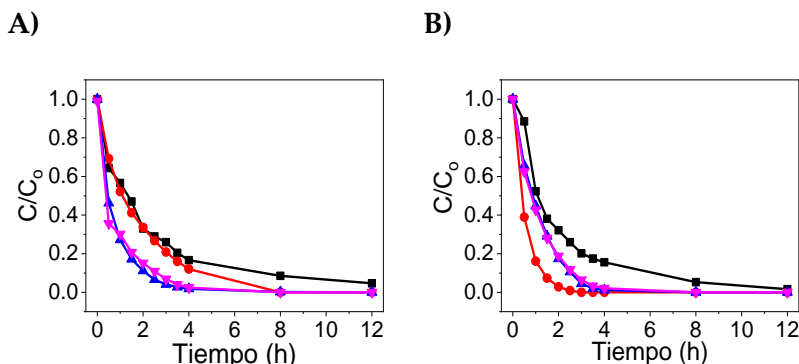


Figura 18. Degradación fotocatalítica heterogénea de P (■), OPP (●), TCP (▲) y PCP (▼) irradiados por separado ($C_0 = 2 \times 10^{-4}$ M cada uno, A) y simultáneamente ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno, B) con luz LED centrada a 450 nm en disoluciones acuosas aireadas y en presencia de **SiO₂-RF** (2.4 mg mL⁻¹). Los valores mostrados son los promedios de tres experiencias independientes.

Cabe señalar que, cuando la fotodegradación se realizó con la mezcla de los cuatro contaminantes, se observó una clara correlación entre las vidas medias de fotodegradación de los contaminantes y el porcentaje de contaminante adsorbido en la superficie (ver Figura 17 y Figura 18B). Este hecho confirma claramente que la fotodegradación mediada por **SiO₂-RF** siempre se produce sobre los contaminantes adsorbidos. Las diferentes vidas medias de degradación que muestran los contaminantes cuando se irradian de forma independiente en

presencia de **SiO₂-RF**, podrían atribuirse a las diferentes eficiencias de los procesos de transferencia electrónica.

En un intento de investigar las ventajas de **SiO₂-RF** frente a RF, se realizaron estudios similares en medio acuoso utilizando RFTA, como un derivado de RF más estable en medio homogéneo [146]. De este modo, cuando la degradación fotocatalizada se realizó en presencia de RFTA en medio homogéneo, se observó una rápida degradación de los contaminantes en los primeros 30 min; no obstante, la actividad fotocatalítica se detuvo después de las primeras 1-2 horas (Figura 19).

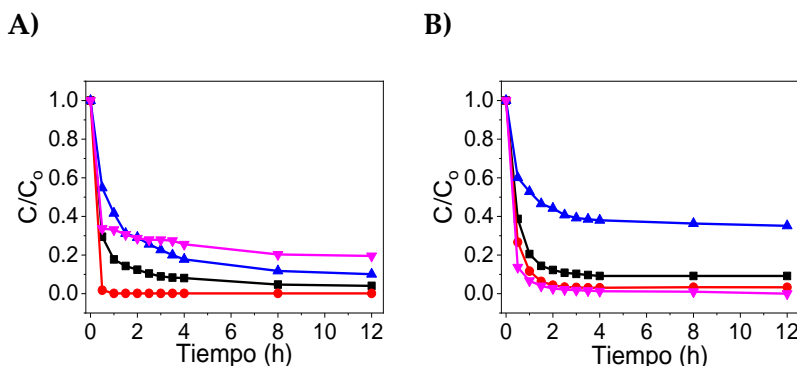


Figura 19. Degradación fotocatalítica homogénea de P (■), OPP (●), TCP (▲) y PCP (▼) irradiados por separado ($C_0 = 2 \times 10^{-4}$ M cada uno, A) y simultáneamente ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno, B) con luz LED centrada a 450 nm en soluciones acuosas aireadas, en presencia de RFTA (4×10^{-5} M).

Así, las fotodegradaciones homogéneas exhibieron tasas de degradación más rápidas que las heterogéneas durante la primera hora, tal y como se muestra en la Figura 19; sin embargo, incluso después de 12 horas de irradiación, no se alcanzó el 100 % de eliminación de los contaminantes, excepto en el caso de OPP cuando los contaminantes se irradiaron por separado (Figura 19A) y, OPP y PCP cuando se irradiaron simultáneamente (Figura 19B). Incluso usando el RFTA como fotocatalizador homogéneo más estable que la propia RF [146],

se observó la decoloración de las mezclas tras pocas horas de irradiación. Este hecho indica que probablemente, debido a la degradación del fotocatalizador homogéneo, la eliminación de los contaminantes parece detenerse antes de la tercera hora de irradiación.

Otra ventaja del fotocatalizador de **SiO₂-RF** heterogéneo se basa en su potencial reutilización. Para ello, se evaluó su eficiencia hasta en tres experiencias consecutivas (ver Figura 20). La fotodegradación de la mezcla de contaminantes se detuvo después de 3 horas de irradiación. Después de su centrifugación, filtración, lavado y secado, se empleó el fotocatalizador en dos experiencias adicionales, manteniendo en la tercera de estas hasta el 62% de su actividad original. En otras palabras, el TON calculado después de 3 horas de fotodegradación disminuyó de 4.5 a 3.1 y 2.8 en las tres experiencias consecutivas. La desactivación del fotocatalizador puede atribuirse a una degradación parcial de la RF unida a la superficie del SiO₂.

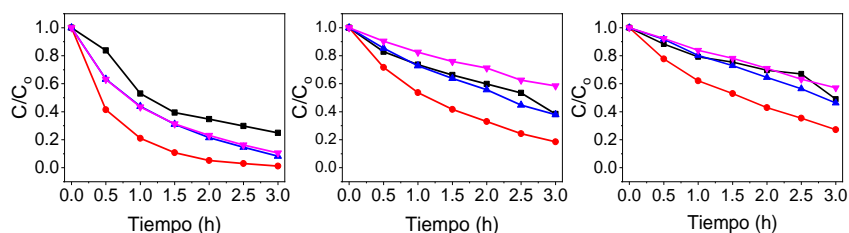


Figura 20. Degradación fotocatalítica heterogénea de P (■), OPP (●), TCP (▲) y PCP (▼) ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno) irradiados simultáneamente con luz centrada a 450 nm en disoluciones acuosas aireadas en presencia de **SiO₂-RF** (2.4 mg mL^{-1}) durante 3 h en tres experiencias consecutivas.

Además, se llevaron a cabo diferentes experimentos control. Así, la irradiación de la mezcla de contaminantes también se realizó en ausencia de oxígeno (ver Figura 21A). Aunque la eliminación de los contaminantes finalmente se completó con 12 h de irradiación, los porcentajes de eliminación logrados en las primeras 4 horas (62%, 94.5%, 26% y 21% para P, OPP, TCP y

PCP, respectivamente) están en de acuerdo con la participaciónausencia de O_2 . Además, podría encontrarse una explicación plausible para la diferente fotodegradación de los derivados del fenol en ausencia de O_2 basándonos en los potenciales de oxidación de los derivados del fenol [148]. Por lo tanto, tras la reacción con el estado excitado singlete de la RF, los cationes radicales generados, en ausencia de O_2 , tomarían un electrón de los derivados fenólicos con menor potencial de oxidación, haciendo visible así la degradación de la mezcla.

Por otro lado, en ausencia de luz los contaminantes permanecen inalterados tal y como podemos observar en la Figura 21B.

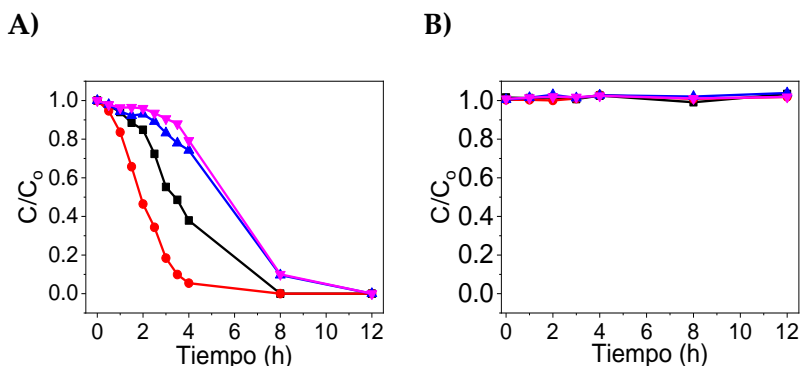


Figura 21. Degradación fotocatalítica heterogénea de P (■), OPP (●), TCP (▲) y PCP (▼) ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno) irradiados con luz centrada a 450 nm simultáneamente en disoluciones acuosas en ausencia de O_2 (A) o en ausencia de luz (B), en presencia de SiO_2 -RF (2.4 mg mL⁻¹).

La degradación fotocatalítica heterogénea utilizando el fotocatalizador SiO_2 -RF también se evaluó en medio ácido (pH 3). La adsorción de los derivados de fenol en la superficie de dicho fotocatalizador dependía claramente del pH, como se muestra en la Figura 22A. De hecho, P, OPP y TCP mostraron una afinidad insignificante por la superficie del fotocatalizador, mientras que la afinidad de PCP fue algo menor que la observada a pH neutro (60% vs 80%). Bajo este escenario, la eficiencia de las

degradaciones fotocatalíticas a pH 3 fue claramente menor que a pH neutro (ver Figura 22B).

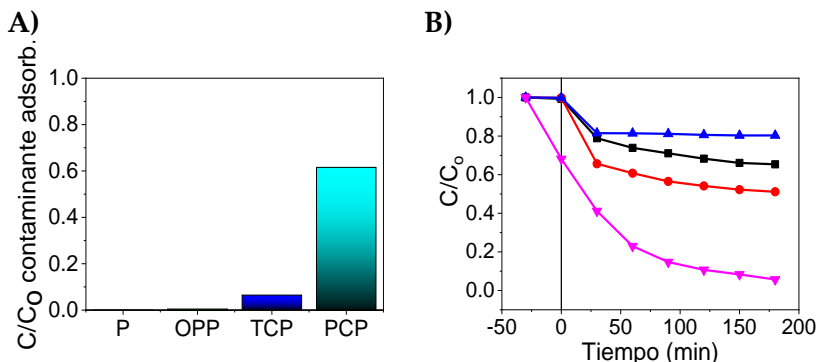


Figura 22. Fracción de los cuatro contaminantes fenólicos ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno) adsorbidos en la superficie del fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$ (2.4 mg mL^{-1}) a pH 3 (A) y degradación fotocatalítica heterogénea de P (\blacksquare), OPP (\bullet), TCP (\blacktriangle) y PCP (\blacktriangledown) ($C_0 = 5 \times 10^{-5}$ M cada uno) irradiados simultáneamente con luz centrada a 450 nm en soluciones acuosas aireadas a pH 3 y en presencia de $\text{SiO}_2\text{-RF}$ (2.4 mg mL^{-1}) durante 3 h.

3.2.5. Participación de los estados excitados de $\text{SiO}_2\text{-RF}$ / RFTA y participación del oxígeno singlete

Con el fin de establecer el mecanismo que opera en la degradación fotocatalizada heterogénea/homogénea de los contaminantes fenólicos, se llevaron a cabo experimentos fotofísicos sistemáticos. Específicamente, se investigó la participación de los estados excitados de $\text{SiO}_2\text{-RF}$ /RFTA y del oxígeno singlete.

En primer lugar, se evaluó la interacción entre el $\text{SiO}_2\text{-}^1\text{RF}^*$ y $^1\text{RFTA}^*$, y los contaminantes mediante experimentos de emisión en estado estacionario y tiempo resuelto, con el objetivo de determinar la reactividad de ambos estados excitados singlete. Así, suspensiones aireadas del fotocatalizador en EtOH:H₂O (4:1)

fueron excitadas a 375 nm en ausencia y en presencia de concentraciones crecientes de los contaminantes (ver Figura 23).

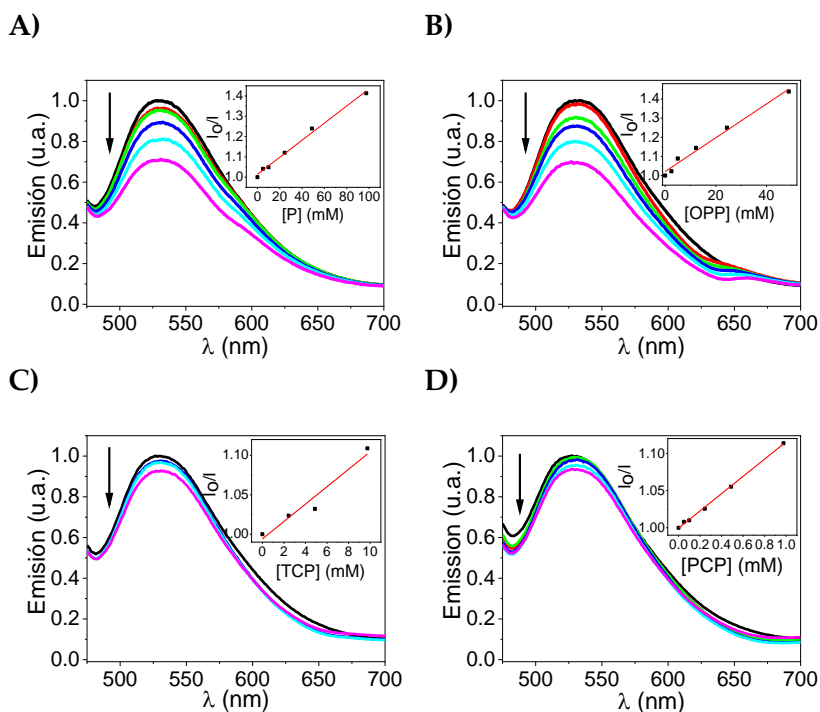


Figura 23. Evolución de la emisión en estado estacionario de **SiO₂-RF** en una suspensión aireada de EtOH:H₂O (4:1) al agregar concentraciones crecientes de P (A), OPP (B), TCP (C) y PCP (D) (Abs = 0.04 a λ_{exc} = 375 nm). Insert.: Diagramas de Stern-Volmer correspondientes.

De este modo, se observó una clara disminución de la emisión del estado estacionario singlete para todos los contaminantes (las gráficas I_0/I vs [Q] correspondientes se muestran en el insert de cada gráfico y las constantes obtenidas se encuentran en la Tabla 1). Sin embargo, los experimentos en tiempo resuelto realizados con **SiO₂-RF** no mostraron ningún cambio en el tiempo de vida de la fluorescencia al aumentar las concentraciones de los contaminantes, probablemente debido a su corto tiempo de vida, lo que indica que la contribución dinámica al proceso de desactivación es insignificante. En consecuencia, se infiere la

formación de complejos en estado fundamental entre el **SiO₂-RF** y los contaminantes. Las constantes de asociación determinadas (K_a) a partir de las medidas en estado estacionario indicaron que la formación del complejo está particularmente favorecida en el caso de PCP.

Tabla 1. Valores de las constantes determinados a partir de la desactivación de la emisión de **SiO₂-¹RF*** y **¹RFTA*** por los contaminantes fenólicos en EtOH:H₂O (4:1) y en presencia de O₂.

Contaminante	SiO ₂ - ¹ RF*	¹ RFTA*	
	Estado estacionario K _a (M ⁻¹)	Estado estacionario K _a (M ⁻¹)	Tiempo resuelto k _q × 10 ⁻⁹ (M ⁻¹ s ⁻¹)
P	4.2	6.3	4.3
OPP	8.8	12.2	4.8
TCP	11.0	9.1	3.7
PCP	116.2	138.0	--

Por el contrario, los resultados de los experimentos de estado estacionario y de tiempo resuelto realizados con RFTA en medio homogéneo (ver Figura 24) mostraron una curvatura ascendente en I₀/I frente a [Q], lo que revela la existencia de procesos de desactivación dinámica y estática de la fluorescencia (consultar ecuaciones 5, 6 y 7 dispuestas en la sección 1.2.2.1. del Capítulo 1). A partir de los experimentos de tiempo resuelto se comprobó que las constantes de velocidad para la desactivación de **¹RFTA*** por los contaminantes estaban controladas por la difusión en todos los casos, excepto en PCP (Tabla 1) [149]. Además, la gráfica de ((I₀/I) - 1) / [Q] vs [Q] permitió determinar las

constantes de asociación en medio homogéneo (Tabla 1). Los resultados obtenidos en el caso del PCP pueden deberse a su baja solubilidad en las condiciones experimentales.

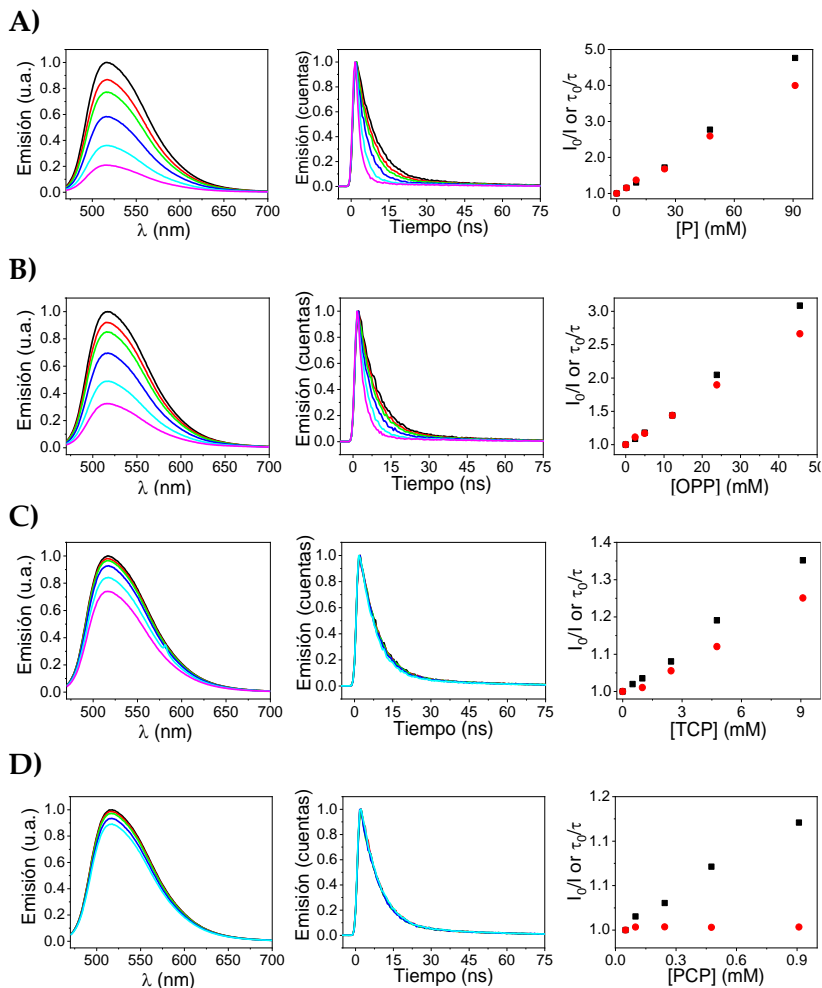


Figura 24. Desactivación de la emisión de estado estacionario (izquierda) y tiempo resuelto (centro) de la fluorescencia RFA al agregar concentraciones crecientes de P (A), OPP (B), TCP (C) y PCP (D) en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) ($\text{Abs} = 0.04$ a $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm). Derecha: gráficos de Stern-Volmer obtenidos de los experimentos correspondientes de estado estacionario (negro) y dinámico (rojo).

Estos resultados obtenidos en los experimentos realizados en medio homogéneo no son inesperados ya que los cálculos termodinámicos anticiparon la transferencia exergónica de electrones de los derivados del fenol (con potenciales de oxidación entre 0.7 y 0.9 V) al estado excitado $^1\text{RFTA}^*$ (potencial redox de RF aprox. -0.29 V y E_s aprox. 2.48 eV) [133,134,148,150].

Por otra parte, dado que no se forma $\text{SiO}_2\text{-}^3\text{RF}^*$, la fotodegradación de los contaminantes por $\text{SiO}_2\text{-RF}$ no puede atribuirse al estado triplete excitado ni al $^1\text{O}_2$. Sin embargo, se investigó la participación del estado excitado triplete ($^3\text{RFTA}^*$) en las fotodegradaciones en medio homogéneo mediante LFP. Las constantes de desactivación del $^3\text{RFTA}^*$ determinadas para los diferentes contaminantes son bastante similares e indican una desactivación eficiente de la especie $^3\text{RFTA}^*$ (ver Tabla 2) [149]. Las diferentes trazas de los experimentos cinéticos, así como sus respectivos diagramas de Stern-Volmer se muestran en la Figura 25.

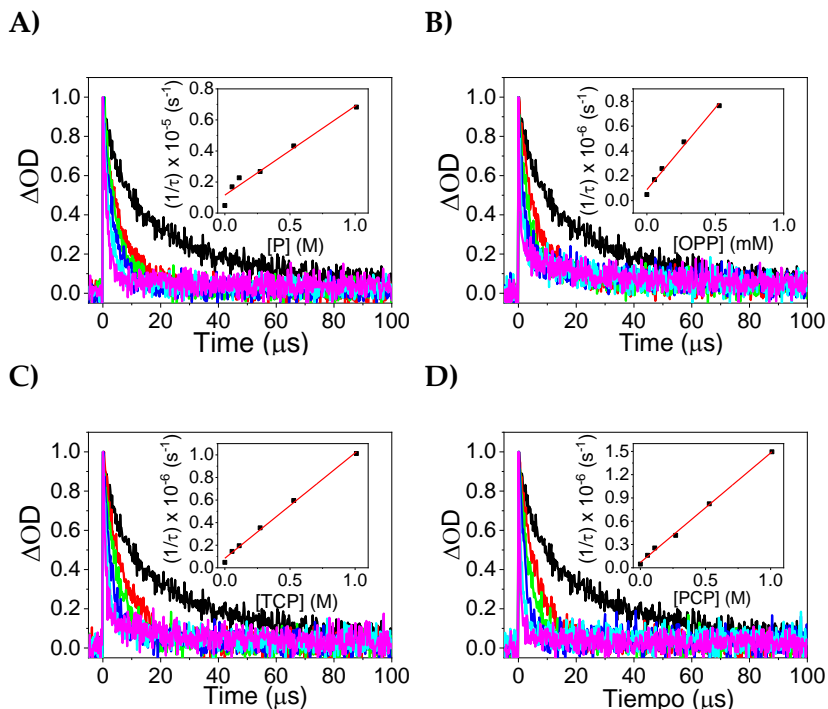


Figura 25. Trazas cinéticas monitoreadas a 680 nm tras la excitación con láser de disoluciones anaeróbicas de RFTA en $CH_3CN:H_2O$ (4:1) ($Abs = 0.3$ a $\lambda_{exc} = 355$ nm) en presencia de concentraciones crecientes de P (A), OPP (B), TCP (C) y PCP (D), hasta 1 mM. Insert: Gráficos Stern-Volmer correspondientes.

Además, se detectó en todos los casos la formación de la correspondiente especie reducida de RFTA ($RFTA^{\cdot-}$) a través de su característico espectro de absorción transitoria, tal y como se puede observar en la Figura 26 [151].

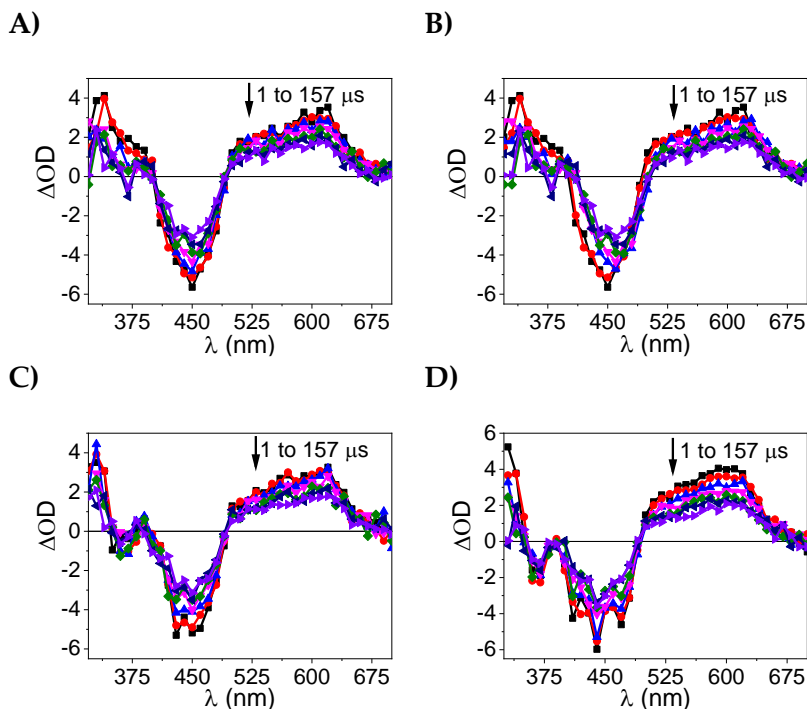


Figura 26. Espectros de absorción transitorias obtenidos tras la excitación LFP de RFTA en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ en ausencia de O_2 (4:1) ($\text{Abs} = 0.3$ a $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm) en presencia de P (A), OPP (B), TCP (C) y PCP (D) (cada contaminante a 1×10^{-3} M).

Finalmente, se evaluó la reactividad del $^1\text{O}_2$ con los contaminantes, así como con RFTA. Curiosamente, las constantes de velocidad de desactivación para TCP y PCP fueron más altas que las obtenidas para P y OPP (véanse los valores en la Tabla 2 y las trazas cinéticas, así como el ajuste de Stern-Volmer correspondiente en la Figura 27). Además, para RFTA se determinó una constante de velocidad de extinción de $^1\text{O}_2$ de $1.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, similar a la descrita en la literatura y bastante alta si la comparamos con las obtenidas para el P y OPP [152]. Este hecho significa que, en medio homogéneo, esta especie reactiva

de oxígeno producirá la oxidación de RFTA antes que la del P y/o OPP.

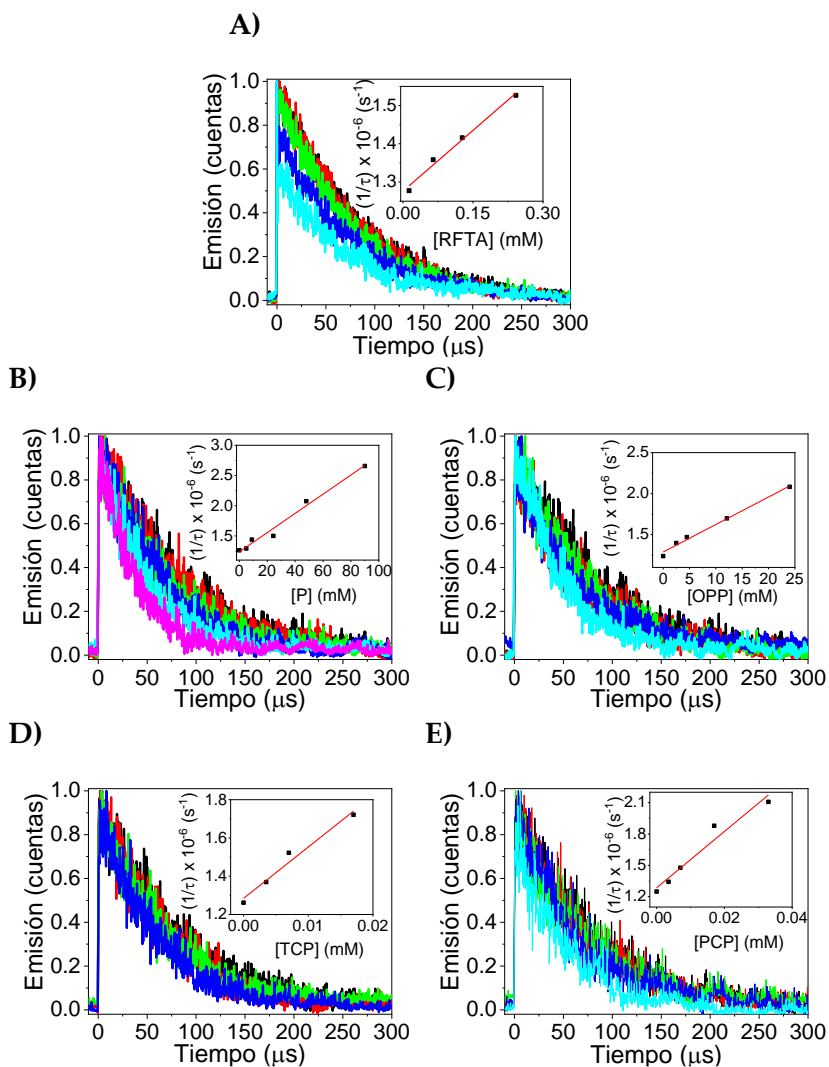


Figura 27. Emisión registrada a 1270 nm correspondiente al $^1\text{O}_2$ generado tras la excitación por fotólisis con LFP de una disolución de perinafteno (PN) en $\text{CH}_3\text{CN:D}_2\text{O}$ (4:1) en presencia de O_2 ($\text{Abs} = 0.5$ a 355 nm) y en presencia de concentraciones crecientes de RFTA (A), P (B), OPP (C), TCP (D) y PCP (E).

Insert: Diagramas de Stern-Volmer correspondientes.

Todos estos resultados fotofísicos claramente demuestran que el mecanismo que opera en el comportamiento fotofísico del **SiO₂-RF**, no puede ser predicho por el comportamiento del RFTA en medio homogéneo.

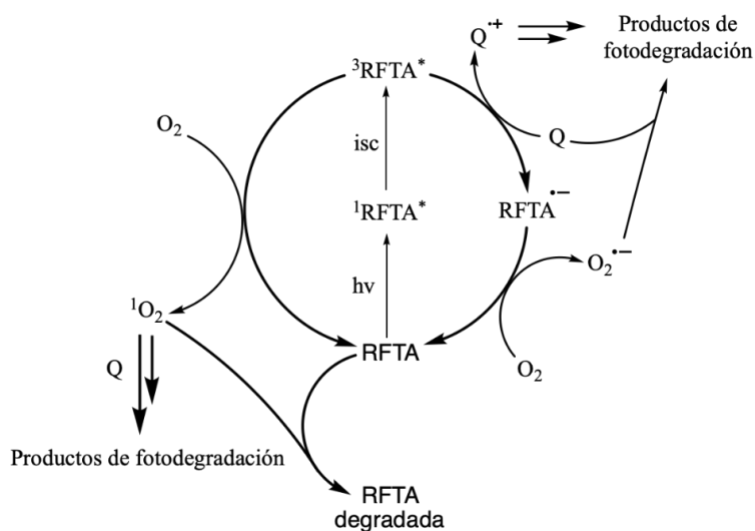
Tabla 2. Constantes de velocidad correspondientes a la reacción de ³RFTA* o ¹O₂ con P, OPP, TCP y PCP en CH₃CN:H₂O (4:1) o CH₃CN:D₂O (4:1), respectivamente.

Contaminante	³ k _q x 10 ⁻⁹ (M ⁻¹ s ⁻¹)	k _{q, ¹O₂} x 10 ⁵ (M ⁻¹ s ⁻¹)
P	0.57	1.6
OPP	1.31	3.4
TCP	0.93	2700
PCP	1.41	2700

3.2.6. Mecanismo fotocatalítico de degradación de contaminantes

Los resultados obtenidos en las pruebas de fotodegradación de contaminantes coinciden con el diferente comportamiento fotofísico observado para el cromóforo RF en la RFTA y en el fotocatalizador **SiO₂-RF**, respectivamente. Concretamente, el análisis cinético de los datos obtenidos en los estudios fotofísicos de RFTA, teniendo en cuenta la concentración inicial de los contaminantes (2 x 10⁻⁴ M) y el oxígeno molecular en medio acuoso (2.7 x 10⁻⁴ M), indica que el proceso de transferencia electrónica entre el ³RFTA* y los contaminantes (Q) para generar el radical anión RFTA⁻ y el radical catión Q⁺, es la principal vía de fotodegradación de contaminantes durante los primeros minutos de reacción, tal y como se muestra en el Esquema 3. De hecho, para la fotodegradación del Fenol usando RF como fotocatalizador en homogéneo se planteó un análisis similar.[83]

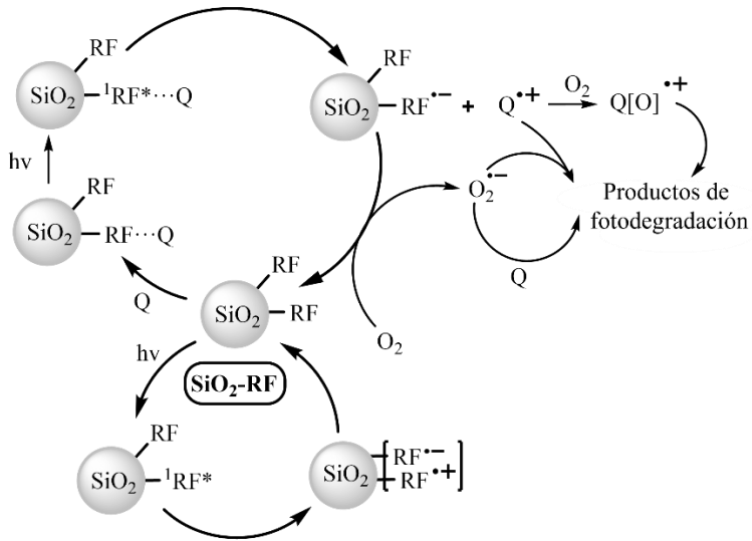
En cuanto a la reciclabilidad, la degradación oxidativa sufrida por el RFTA en las primeras 1-2 horas, ocurriría principalmente debido al estrés oxidativo causado por el $^1\text{O}_2$. De hecho, la generación de $^1\text{O}_2$ aumenta a medida que disminuye la concentración de Q ya que el O_2 compite con el Q por la interacción con el $^3\text{RFTA}^*$; por lo tanto, la degradación de RFTA se acelera con el tiempo de irradiación.



Esquema 3. Mecanismo postulado para explicar la fotodegradación de los contaminantes seleccionados (Q) por el RFTA mediante su irradiación con luz visible.

El Esquema 4 muestra el mecanismo fotocatalítico principal implicado en la degradación de los contaminantes seleccionados por el fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-RF}$. De este modo, la transferencia electrónica desde los contaminantes al $\text{SiO}_2\text{-}^1\text{RF}^*$ es el proceso clave en la fotodegradación heterogénea. En este contexto, se evidenció la participación del oxígeno molecular realizando el estudio en condiciones anaeróbicas. De hecho, la ausencia de oxígeno produce vidas medias más largas para todos los contaminantes, tal y como pudimos observar en la Figura 21A. Aunque tras los experimentos fotofísicos se descartó la

participación del $^1\text{O}_2$, la reacción directa entre el O_2 y los cationes radicales de los contaminantes ($\text{Q}^{\cdot+}$), así como la formación del anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) a partir de la reducción del oxígeno molecular por el radical anión $\text{SiO}_2\text{-RF}^{\cdot-}$, estaría involucrada en la fotodegradación de Q. La disminución de la velocidad de fotodegradación observada para el proceso heterogéneo con $\text{SiO}_2\text{-RF}$, donde se generan radicales similares al proceso homogéneo ($\text{SiO}_2\text{-RF}^{\cdot-}$ y $\text{Q}^{\cdot+}$), se atribuiría a un proceso de transferencia electrónica inversa más eficiente para estos radicales que para el $\text{RFTA}^{\cdot-}$ y $\text{Q}^{\cdot+}$ [153]. Esto no es sorprendente debido a la corta distancia entre el Q adsorbido y el RF en $\text{SiO}_2\text{-RF}$ gracias a la capacidad de adsorción que presenta el fotocatalizador. Curiosamente, en ausencia de contaminantes adsorbidos, el $\text{SiO}_2\text{-}^3\text{RF}^*$ tampoco se forma debido a que la vía de desactivación mediada por la transferencia de electrones entre un resto de RF en su estado excitado singlete y una RF cercana en estado fundamental, es lo suficientemente eficiente como para prevenir la formación del $\text{SiO}_2\text{-}^3\text{RF}^*$ (ver Esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo postulado para explicar la eliminación fotocatalítica de los contaminantes (Q) seleccionados mediante el fotocatalizador heterogéneo $\text{SiO}_2\text{-RF}$.

3.3. Conclusiones

En este capítulo se presenta el **SiO₂-RF** como un fotocatalizador orgánico heterogéneo novedoso, robusto y reciclable basado en RF. Las partículas de sílice han ofrecido una superficie adecuada para permitir la derivatización covalente de la RF, convirtiendo el fotocatalizador homogéneo ya conocido en uno heterogéneo nuevo y con mayor potencial. Como consecuencia de un diseño cuidadoso, se evita la formación del estado excitado triplete y por tanto, de oxígeno singlete, lo que da como resultado una fotoestabilidad mejorada. La adsorción de los contaminantes en la superficie del **SiO₂-RF** permite la transferencia de electrones desde los contaminantes al primer estado excitado de RF de corta duración, lo que es consistente con el comportamiento fotocatalítico observado. Los experimentos fotofísicos han proporcionado pruebas claras de un nuevo mecanismo fotocatalítico para el cromóforo de riboflavina en el **SiO₂-RF**. Además, se ha demostrado que el comportamiento de la RF anclada no se puede predecir a partir del comportamiento fotofísico y fotoquímico de la RFTA en medio homogéneo. Finalmente, cabe destacar que estos hallazgos abren oportunidades para diseñar nuevos fotocatalizadores orgánicos heterogéneos robustos para la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

3.4. Experimental

3.4.1. Síntesis del fotocatalizador **SiO₂-RF**

En primer lugar, la síntesis de partículas de SiO₂ se llevó a cabo según el método de Stöber [154]. Así, se añadió TEOS (1 mmol) a EtOH (500 mL) en presencia de NH₄OH (6.5 mmol) a 15 °C. Después de 2 h a esta temperatura, la reacción se continuó a temperatura ambiente durante 24 h más. Posteriormente, las partículas de SiO₂ obtenidas se centrifugaron (4000 rpm durante 5 minutos) y luego se lavaron con EtOH (3x150 mL). Las partículas de SiO₂ resultantes se secaron al vacío.

Paralelamente, se sintetizó el intermedio TPI₄RF siguiendo un procedimiento descrito [85]. Brevemente, una disolución de RF (102 mg, 0.27 mmol), TPI (298 mg, 1.2 mmol) y Et₃N (250 µL, 1.8 mmol) en DMF anhidra (50 mL) se calentó a 70 °C durante 48 h en una atmósfera anaeróbica en ausencia de luz. Posteriormente, se eliminó el disolvente a vacío y el producto crudo se sometió al siguiente paso sin más purificación.

Finalmente, una suspensión de las partículas de SiO₂ sintetizadas anteriormente (1000 mg) se trató con TPI₄RF crudo (195 mg) y Et₃N (3 mL) en tolueno seco (150 mL) a reflujo bajo una atmósfera de N₂, en oscuridad durante 72 h. Posteriormente, las partículas funcionalizadas se centrifugaron (4000 rpm durante 5 minutos) y luego se lavaron con acetona (3x10 mL). Este crudo se secó posteriormente a vacío dando lugar a **SiO₂-RF** como un polvo de color amarillo pálido.

3.4.2. Cuantificación de la RF en la superficie del catalizador

La cantidad de RF en la superficie del fotocatalizador de **SiO₂-RF** se determinó utilizando dos métodos diferentes: la absorbancia de UV-Vis y el análisis termogravimétrico.

3.4.2.1. Cuantificación de la RF mediante absorbancia de UV-Vis

La absorbancia de UV-Vis del fotocatalizador **SiO₂-RF** fue registrada y comparada con la obtenida para la RFTA. Para este propósito, se sustrajo de su espectro de absorción, la dispersión debida al fotocatalizador heterogéneo (0.8 mg mL^{-1}) tal y como se explica en el protocolo detallado a continuación:

El espectro UV-Vis de RFTA ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$ en EtOH) se muestra en la Figura 28. El valor de la relación entre la absorbancia a 395 nm y la absorbancia a 445 nm ($Abs_{395\text{nm}}/Abs_{445\text{nm}} = 0.4$) se tomó como la absorbancia característica inequívoca del cromóforo RF.

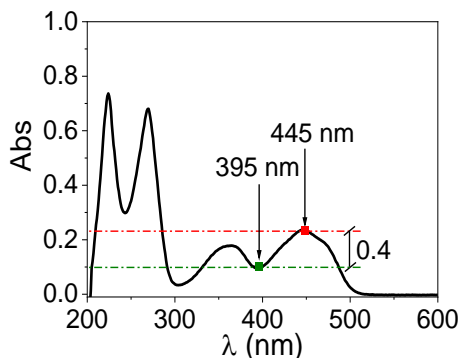


Figura 28. Espectro de UV-Vis de RFTA ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$ en EtOH), donde la relación de absorbancia correspondiente entre los picos de 395 nm y 445 nm es 0.4.

Paralelamente, se registró el espectro UV-Vis de una suspensión (0.8 mg mL^{-1}) del fotocatalizador **SiO₂-RF** en EtOH (ver Figura 29). Luego, se eliminó la dispersión atribuida a las partículas heterogéneas de SiO₂ aplicando un protocolo de iteración manual. Así, se dibujaron varias líneas rectas entre dos puntos del espectro de absorbancia: 520 nm y 395 nm (valle), hasta llegar a una línea recta de dispersión que al restar del espectro registrado aseguraba la relación anterior ($\text{Abs}_{395\text{nm}} / \text{Abs}_{445\text{nm}} = 0.4$).

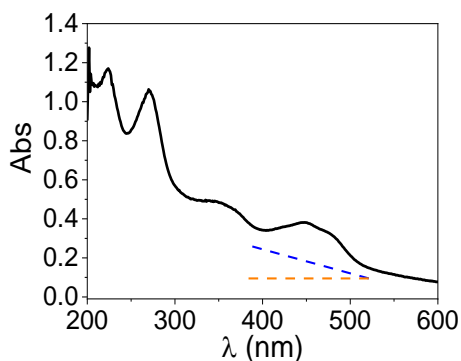


Figura 29. Espectro UV-Vis de una suspensión de **SiO₂-RF** (0.8 mg mL^{-1} en EtOH).

El espectro UV-Vis modificado de **SiO₂-RF** se muestra en la Figura 30. La absorbancia resultante fue de 0.16 a 445 nm, lo que corresponde a una concentración de $1.37 \times 10^{-5} \text{ M}$ de RF y, en consecuencia, el porcentaje de RF en el fotocatalizador heterogéneo **SiO₂-RF** es de 0.62 % (p/p).

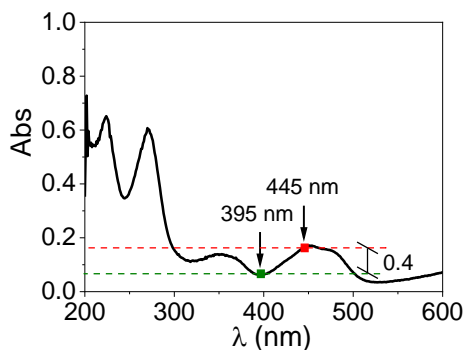


Figura 30. Espectro UV-Vis modificado de una suspensión de **SiO₂-RF** (0.8 mg mL⁻¹ en EtOH) al restar la dispersión ($Abs_{395nm}/Abs_{445nm} \approx 0.4$).

3.4.2.2. Cuantificación de la RF mediante análisis termogravimétrico (TGA)

La carga de RF en **SiO₂-RF** fue estimada por TGA (ver Figura 31). En el caso de las partículas de SiO₂, la primera pérdida del 5.2% (hasta 200 °C) podría deberse a la humedad, mientras que la segunda (5.15%, hasta 800 °C) podría estar asociada a los grupos etoxi en la superficie de las partículas. En el caso del **SiO₂-RF** hay una pequeña pérdida (2.1%, hasta 200 °C), que podría ser debida a la humedad, mientras que la segunda (6.75%, hasta 800 °C) podría estar asociada a la pérdida del RF-TPI₄ covalentemente unido. Al substrair la pérdida de peso de la SiO₂ a la pérdida respectiva al fotocatalizador **SiO₂-RF**, podemos encontrar un valor de 1.6% como pérdida de peso real referida a la componente orgánica presente en el fotocatalizador. Teniendo en cuenta el peso molecular de RFTPI₄ (716.8 g mol⁻¹) y RF (376.37 g mol⁻¹), este valor estimado se convirtió en 0.84 % RF (p/p) en **SiO₂-RF**.

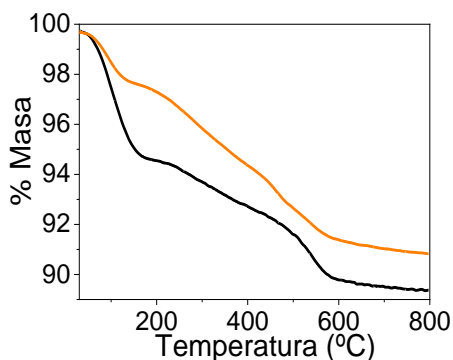


Figura 31. TGA de SiO₂-RF (naranja) y partículas de SiO₂ (negro).

3.4.3. Determinación del área ocupada por la RF en las partículas del fotocatalizador SiO₂-RF

Para estimar la superficie ocupada por el cromóforo en SiO₂-RF, hemos asumido que: i) las partículas de SiO₂ son esferas perfectas, y ii) el área de la RF podría tomarse como el área del anillo de isoaloxazina, que podría considerarse como un rectángulo, ver Figura 32.

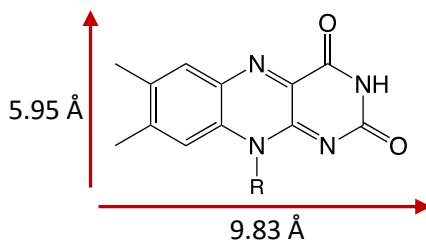


Figura 32. Valores de altura y anchura estimadas para el anillo de isoaloxazina en la RF.

En primer lugar, el volumen y el área de las esferas fueron calculadas mediante las ecuaciones 10 y 11, respectivamente tomando como radio medio de las partículas $r = 218.8$ nm (según se determinó por TEM).

$$V_S = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad \text{Ec. 9}$$

$$A_S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{Ec. 10}$$

Luego, para determinar la masa de una esfera de SiO₂ se utilizó la ecuación 11, asumiendo que la densidad de SiO₂ es de $d = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$.

$$m_{SiO_2} = V_{SiO_2} \times d_{SiO_2} \quad \text{Ec. 11}$$

De acuerdo con nuestros cálculos, la carga de RF en 0.62% (w/w) en el **SiO₂-RF**. Así, a partir de la masa de SiO₂ por gramo de **SiO₂-RF** (ver ecuación 12), podemos obtener el área por gramo del fotocatalizador (ecuación 13 y 14):

$$m_{SiO_2} = 1 - m_{RF} \quad \text{Ec. 12}$$

$$\text{número de esferas} = \frac{m_{SiO_2} \text{ en } 1 \text{ g}}{m_{SiO_2} \text{ esfera}^{-1}} \quad \text{Ec. 13}$$

$$A_{SiO_2-RF \text{ partículas}} = \text{número de esferas} \times A_{SiO_2} \quad \text{Ec. 14}$$

Con estos cálculos, el área de las partículas del fotocatalizador **SiO₂-RF** fue de $5.14 \times 10^{18} \text{ nm}^2 (\text{g SiO}_2\text{-RF})^{-1}$

Luego, el área de una molécula de RF se calculó mediante la ecuación 15, utilizando los valores medidos mediante el software ChemBioDraw. A continuación, se determinó el número de moléculas de RF por gramo de **SiO₂-RF**, mediante la ecuación 16.

$$A_R = \text{alto} \times \text{ancho} \quad \text{Ec. 15}$$

$$RF \text{ moléculas} = 0.0062 \text{ g de RF } (\text{g SiO}_2 - \text{RF})^{-1} \quad \text{Ec. 16}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol}}{376.36 \text{ g de RF}} \times \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}}$$

Finalmente, con estos valores se estimó que el área de RF por gramo de fotocatalizador era de $5.80 \times 10^{18} \text{ nm}^2 (\text{g SiO}_2\text{-RF})^{-1}$.

3.4.4. Ensayos fotofísicos

3.4.4.1. Medidas de fluorescencia

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia del $\text{SiO}_2\text{-RF}$ y RFTA en EtOH:H₂O (4:1) se determinaron usando RFTA en MeOH como referencia.[155] Las pendientes correspondientes de los ajustes lineales de los gráficos de emisión frente absorbancia para RFTA en EtOH:H₂O (4:1) y RFTA en MeOH se compararon para determinar los rendimientos cuánticos de fluorescencia de $\text{SiO}_2\text{-RF}$ y RFTA en EtOH:H₂O (4:1).

En primer lugar, se determinó el rendimiento cuántico de RFTA en EtOH:H₂O (4:1) al compararlo con el del RFTA en MeOH ($\Phi_F = 0.46$), según la ecuación 17:

$$\Phi_{muestra} = \Phi_{referencia} \times \frac{pendiente_{muestra}}{pendiente_{referencia}} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde $pendiente_{muestra}$ y $pendiente_{referencia}$ son las pendientes correspondientes de los ajustes lineales de las gráficas de emisión frente absorbancia para cada uno, tal y como muestra Figura 33.

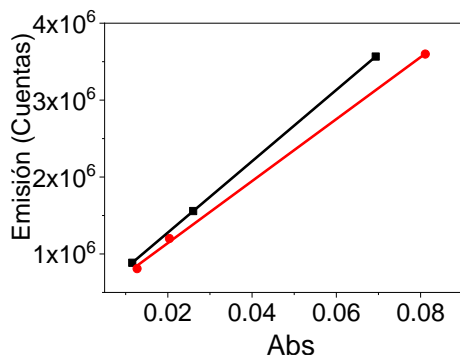


Figura 33. Representación de la emisión frente absorbancia, y sus correspondientes ajustes lineales, para la RFTA en MeOH (negro) y EtOH:H₂O (4:1) (rojo).

De este modo, según la ecuación 18, obtenemos que el valor del rendimiento cuántico de RFTA en EtOH:H₂O (4:1) es de 0.4.

$$\Phi_{muestra} = 0.46 \times \frac{4.0276 \times 10^7}{4.6377 \times 10^7} = 0.4 \quad \text{Ec. 18}$$

La reactividad del estado excitado singlete de **SiO₂-RF** se determinó mediante experimentos de emisión en estado estacionario y tiempo resuelto. Así, las suspensiones de **SiO₂-RF** (0.4 mg mL⁻¹, absorbancia ca. 0.04 a $\lambda_{exc} = 375$ nm) en EtOH:H₂O (4:1), se trataron con concentraciones crecientes de los contaminantes fenólicos, hasta 90 mM. Se realizaron estudios paralelos usando RFTA a la misma absorbancia.

3.4.4.2. Estudios de fotólisis de destello laser (LFP)

Los experimentos de LFP se realizaron utilizando mezclas de **SiO₂-RF** (0.8 mg mL⁻¹, absorbancia aprox. 0.1 a $\lambda_{exc} = 355$ nm) en EtOH:H₂O (4:1) en ausencia de O₂. Los experimentos de control se realizaron usando una disolución de RFTA en EtOH:H₂O (4:1) a la misma absorbancia con y sin partículas de sílice.

La reactividad del estado excitado triplete de RFTA con contaminantes se analizó utilizando soluciones de RFTA (4×10^{-5} M, absorbancia de 0.3 a $\lambda_{exc} = 355$ nm) en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) en ausencia de O_2 , aumentando las concentraciones del compuesto fenólico hasta 1 mM.

3.4.4.3. Medidas de oxígeno singlete

Se realizaron dos tipos de experimentos:

Por un lado, se probó la capacidad del **SiO₂-RF** para formar oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). Así, la generación de oxígeno singlete a partir de **SiO₂-RF** se midió en condiciones aeróbicas utilizando una suspensión de 0.8 mg mL^{-1} en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{D}_2\text{O}$ (4:1). Los experimentos de control se realizaron usando una disolución de RFTA en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{D}_2\text{O}$ (4:1) a la misma absorbancia en presencia/ausencia de partículas de sílice.

Por otro lado, se analizó la reactividad del $^1\text{O}_2$, generado de forma independiente, con contaminantes y RFTA. Las disoluciones aireadas de perinaftenona (5.5×10^{-5} M) en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{D}_2\text{O}$ (4:1) se utilizaron como generadores de oxígeno singlete ($\Phi_{^1\text{O}_2}$ ca. 1) [156]. Luego, se registró la emisión del $^1\text{O}_2$ a 1270 nm frente al tiempo al aumentar las concentraciones de los contaminantes (hasta 9×10^{-2} M) o RFTA (hasta 2×10^{-4} M).

3.4.5. Degradación fotocatalítica de contaminantes fenólicos

Las reacciones fotoquímicas se realizaron en un fotorreactor casero construido con tiras LED azules de 2.5 m de la marca Samsung SMD5630 IP20 con una potencia de 15 Wm^{-1} , en forma de espiral y con la banda de irradiación centrada en $\lambda_{em} = 450$ nm.

Las reacciones fotocatalizadas se realizaron en tubos de ensayo con agitación magnética bajo la atmósfera especificada. Para realizar las fotodegradaciones en ausencia de oxígeno, se procedió de la siguiente manera: antes de la irradiación se burbujó N_2 a través de la mezcla de reacción durante 30 minutos. Después de eso, los tubos de reacción se sellaron.

Así, mezclas acuosas (10 mL) que contenían un contaminante (2×10^{-4} M) o una mezcla de los cuatro contaminantes (P, OPP, TCP y PCP, 5×10^{-5} M cada uno, 2×10^{-4} M en total) y **SiO₂-RF** (2.4 mg mL⁻¹, 20 mol%) se agitaron durante 30 min en la oscuridad antes de la irradiación, para alcanzar el equilibrio de adsorción entre los contaminantes y el fotocatalizador. El progreso de las fotodegradaciones se controló a diferentes tiempos de irradiación mediante HPLC. Para ello, se tomaron alícuotas de 0.5 mL a diferentes tiempos y se adicionaron 180 μ L de una disolución CH₃CN:H₂O (4:1) de p-xileno (3.2×10^{-4} M) como estándar interno y 0.5 mL de EtOH a. Las mezclas se agitaron durante 10 minutos para recuperar los contaminantes adsorbidos de la superficie del fotocatalizador. Finalmente, cada mezcla se filtró con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE de 13 mm con porosidad de 0.22 μ m antes del análisis por HPLC. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Para los estudios de HPLC se empleó una columna Mediterranean Sea 18 (25 cm x 0.46 cm, tamaño de partícula de 5 μ m). La fase móvil se fijó a 1.5 mL min⁻¹ con una mezcla isocrática de agua a pH 3 (55 %) y acetonitrilo (45 %). Se inyectaron alícuotas de 90 μ L y se fijó la longitud de onda de detección en 215 nm. Con este tratamiento de la muestra, el monitoreo por HPLC aseguró la detección de la concentración real de los derivados fenólicos remanentes, adsorbidos o en disolución.

Las fotodegradaciones realizadas en medio ácido (pH 3) se llevaron a cabo del siguiente modo: Se acidificó una disolución

de 10 mL de P, OPP, TCP y PCP (5×10^{-5} M cada uno) con HCl 1 M hasta pH 3 previo a la adición del fotocatalizador **SiO₂-RF** (2.4 mg mL⁻¹). A continuación, la suspensión se agitó durante 30 minutos en oscuridad para permitir que se produjera la adsorción. Después de eso, se ha mezclado a pH ácido y luego la reacción se llevó a cabo como se describió anteriormente. Se controló el pH con un medidor de pH para asegurar que el pH de la suspensión permaneciera entre 3.03 y 3.10 durante todo el proceso.

Los números de rotación (TON, por sus siglas en inglés) para la durabilidad fotocatalítica del fotocatalizador se calcularon a partir de los resultados de cada ejecución consecutiva de acuerdo con la ecuación 19:

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de contaminante fotodegradado}}{\text{moles de fotocatalizador}} \quad \text{Ec. 19}$$

Se realizaron fotorreacciones similares en medio homogéneo. Se llevaron a cabo en las mismas condiciones experimentales descritas para los experimentos en medio heterogéneo, pero utilizando la riboflavina acetilada (RFTA, 4×10^{-5} M, 20 mol%) como fotocatalizador. La degradación de los contaminantes también fue monitoreada por HPLC.

Parte II

Fotocatálisis Heterogénea Basada en Semiconductores

Preámbulo

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) se han propuesto como tecnologías alternativas a los métodos convencionales para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes en aguas residuales. Entre ellos, la fotocatalisis heterogénea, que a menudo involucra la interacción entre la luz y los semiconductores, ha sido ampliamente reportada como una opción viable [36,157,158]. Entre otros semiconductores, el dióxido de titanio (TiO_2) es un fotocatalizador ampliamente reconocido y con demostrada eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos, principalmente mediante la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [16,159].

El TiO_2 presenta ventajas tales como la estabilidad química, muy baja toxicidad, propiedades ópticas adecuadas (como la activación en presencia de luz ultravioleta) y la cristalinidad, siendo la fase cristalina anatasa la más fotoactiva [160].

El mecanismo de fotooxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso mediado por TiO_2 ha sido ampliamente estudiado [161–164]: tras la absorción de radiación de longitud de onda adecuada, los electrones fotogenerados en la BC ($E_{\text{CB}} \text{ ca. } -0.5 \text{ V vs NHE}$) junto con los huecos fotogenerados en su BV ($E_{\text{VB}} \text{ ca. } +2.7 \text{ V vs NHE}$) conducen a un proceso de reducción y oxidación termodinámicamente favorables para el O_2 ($E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0.3 \text{ V vs NHE}$) y H_2O ($E^0(\cdot\text{OH} + \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}) = +2.3 \text{ V vs NHE}$), respectivamente [95,96], dando lugar a las principales especies radicalarias que llevarán a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos. Aunque los huecos fotogenerados puedan oxidar directamente compuestos orgánicos [165,166], siempre y cuando estos tengan potenciales redox adecuados para interactuar, en medio acuoso predomina la oxidación de las moléculas de H_2O , y la consecuente producción de radicales $\cdot\text{OH}$

[162,165]. Así, las cargas fotogeneradas en la superficie del TiO₂ no deben contribuir significativamente en la degradación de los contaminantes. En consecuencia, los radicales hidroxilo generados serán los responsables últimos de la mineralización de los contaminantes orgánicos.

Entre las opciones comerciales, el TiO₂ Degussa P25 se ha convertido en un estándar de uso debido a su cristalinidad bien definida (80:20 anatasa: rutilo), su área superficial ($55 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET), tamaño de partícula promedio (21 nm), y mayor fotoactividad que otras fuentes comerciales de TiO₂ [161,162,167]. Sin embargo, su aplicabilidad práctica es problemática y económicamente costosa debido a varias limitaciones que presenta este material. Entre otras, la tendencia de las partículas nanométricas a aglomerarse, la difícil recuperación de los medios de irradiación o la baja eficiencia bajo luz visible, son algunos de los inconvenientes que resultan del uso excesivo de TiO₂ [160,168–175].

Con el objetivo de resolver los problemas prácticos que presenta el uso del TiO₂, muchas investigaciones se han centrado en la inmovilización de catalizadores en diferentes soportes, como perlas de vidrio [176], fibras de vidrio [177,178], celulosa [179], sílice [143,180,181], polímeros [182], cerámica [183], metales o aleaciones metálicas [184]; todo ello con el objetivo de reducir la aglomeración de las partículas nanométricas de TiO₂ y mejorar su recuperación del medio de irradiación. En este contexto, las esferas de sílice (SiO₂) y la lana de vidrio (GW, siglas en inglés) son materiales que se eligen con frecuencia como soportes. Esto se debe a ventajas como la no toxicidad, la biocompatibilidad, la no carcinogenicidad, su elevada estabilidad térmica, química y mecánica, así como su capacidad para empaquetarse eficazmente. Además, las esferas de SiO₂ son de fácil preparación y permiten un control preciso del tamaño, lo que resulta en un

coste económico [173,175]. Por otro lado, la lana de vidrio ofrece alta flexibilidad y transparencia óptica en la región del UV [185,186].

Los fotocatalizadores basados en semiconductores, como el TiO_2 , inmovilizados en este tipo de soportes, han demostrado ser eficaces en la eliminación de CECs presentes en disoluciones acuosas [176,181]. Además, algunos estudios previos también exploran el impacto de diversas variables operativas y la aplicación de oxidantes, como el persulfato, en la actividad de estos fotocatalizadores [187–189]. Sin embargo, aún existen lagunas de conocimiento tanto en lo que respecta a la fotoactividad como a la síntesis de los fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado, lo que impide su implementación en el tratamiento de aguas residuales a gran escala.

En este contexto, la segunda parte de esta Tesis Doctoral se centrará en el estudio de los parámetros operativos que guarden una relación directa con la fotoactividad de los fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado tanto sobre esferas de SiO_2 ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), como sobre lana de vidrio (GW_TiO_2). Específicamente, en el Capítulo 4 se determinará el espesor óptimo de la corteza de TiO_2 para los fotocatalizadores basados en esferas núcleo@corteza de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Posteriormente, en el Capítulo 5, se evaluará la eficiencia de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y GW_TiO_2 en la eliminación de un CEC de referencia, el sulfametoxazol (SMX), en una matriz simulada de aguas urbanas bajo radiación solar. En el Capítulo 6, se preparará y evaluará el nuevo fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, en la eliminación del orto-fenilfenol (OPP), un fungicida modelo. Además, se explorará el rendimiento del fotocatalizador en presencia de dos promotores de radicales distintos, H_2O_2 y PMS, con el objetivo de determinar si la adición de Fe_3O_4 a la capa fotoactiva de TiO_2 favorecería los procesos de oxidación de

contaminantes orgánicos. Finalmente, en el Capítulo 7, se sintetizará un nuevo composite formado por SiO₂ y TiO₂ basado en la unión covalente de esferas de SiO₂@TiO₂ sobre GW@TiO₂. Este nuevo composite se implementará en un fotorreactor de flujo continuo a escala de laboratorio, donde se evaluará su capacidad para mineralizar una disolución de fenol (P), un contaminante orgánico de referencia.

Capítulo 4

Optimización del uso de la luz en fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado: La relevancia del espesor de la corteza

4.1. Introducción

Los composites núcleo@corteza $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ han sido los materiales más extendidos para prevenir la aglomeración de partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico y mejorar la recuperación del fotocatalizador del medio de reacción [174,175]. En este sentido, se han preparado una gran variedad de compuestos núcleo@corteza modificando su morfología, el grosor de su corteza o el tamaño del núcleo con el objetivo de mejorar sus propiedades [190]. Generalmente se ha elegido el óxido de silicio (SiO_2) como una opción de núcleo adecuada debido a su fácil preparación y control de tamaño, bajo coste económico y alta estabilidad térmica y mecánica [173,175]. Entre los diferentes métodos sintéticos usados para generar cortezas de TiO_2 sobre SiO_2 , los métodos sol-gel, hidrotermal y de deposición de capa atómica han sido los procedimientos más extendidos [168,170,172–175]. Las ventajas de las síntesis llevadas a cabo mediante el proceso sol-gel incluyen la obtención de coberturas homogéneas de TiO_2 en la superficie de la sílice, así como la posibilidad de obtener capas de nanopartículas de titanio de diferentes tamaños [170]. Sin embargo, el mayor problema asociado con esta estrategia sintética es la rápida hidrólisis y condensación de los alcóxidos de titanio que, a menudo, conduce a la aglomeración de partículas durante el proceso sintético y a la formación de nanopartículas de titanio no soportadas debido al proceso de nucleación homogénea [174,191]. Por otro lado, el método hidrotermal también lleva a la obtención de cortezas no homogéneas constituidas por capas de titanio de tamaños próximos a los 5 nm [175].

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ están directamente relacionados con la absorción de luz, el área superficial y la dinámica de los portadores de carga (e^-h^+). Además, dichas propiedades dependen directamente del grosor

de la corteza de TiO_2 , así como del tamaño y la forma de los cristales que la componen [168,170–175,192–195].

En este sentido, varios estudios investigaron la fotorreactividad de los compuestos $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ frente al espesor de la corteza de TiO_2 . Aunque los resultados no fueron concluyentes, parecían indicar que el valor de espesor de corteza óptimo para la mayor eficiencia fotocatalítica se encontraba en el rango de 10 a 50 nm [168,172–175]. Además, se demostró que los cristales de TiO_2 soportados incrementaban su actividad fotocatalítica frente a los cristales no soportados [174,175]. En otros estudios, se correlacionó el área superficial específica (SSA) y la capacidad de adsorción con la diferente reactividad fotocatalítica de los materiales de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [196–198]. A pesar de los diferentes enfoques bajo los que se ha estudiado la capacidad fotocatalítica de los composites $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, su fotorreactividad aún no ha sido evaluada considerando la luz absorbida por la corteza de TiO_2 . En este sentido, algunos estudios indican que los cambios en el tamaño y la fase cristalina de las nanopartículas de TiO_2 se correlacionaron con la captación de luz y, por lo tanto, con la eficiencia del proceso de generación del par e^-h^+ [193–195].

Actualmente, se están publicando miles de artículos que tratan diferentes aspectos del TiO_2 [164,199–201]. Aunque la mayoría de los procesos fundamentales de la fotocatalisis del TiO_2 se han investigado exhaustivamente en condiciones bien controladas, el papel de los excesos de carga superficial, los aditivos añadidos a la superficie o la dependencia entre la irradiancia de la fuente de luz y la cantidad óptima de TiO_2 para llevar a cabo procesos fotocatalíticos todavía no están claros. Este último aspecto puede ser de interés fundamental para poder transferir la tecnología basada en fotocatalizadores soportados a la industria real, haciendo un uso razonable de la luz aplicada y del TiO_2 utilizado.

Con estos antecedentes, en el presente capítulo se pretende determinar el espesor de corteza de TiO_2 más eficiente para los fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado. Con este propósito, se prepararon cuatro composites de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ formados por nanocristales de TiO_2 con un tamaño aproximado de 12 nm, y con diferente espesor de corteza, que cubrían homogéneamente las esferas de SiO_2 . Para controlar el espesor de la corteza y la cristalinidad del TiO_2 se modificó el método de síntesis sol-gel. Después, los materiales sintetizados fueron sometidos a un proceso exhaustivo de caracterización. Los parámetros de espesor y porcentaje en peso de TiO_2 se evaluaron frente a la eliminación fotocatalítica del contaminante modelo azul de metileno (MB).

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Estudio de la morfología y composición de los fotocatalizadores sintetizados

Se prepararon cuatro composites $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con diferentes espesores de capa de TiO_2 utilizando SiO_2 como soporte: ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42. Primero, se realizó la síntesis de las partículas de SiO_2 (525 ± 21 nm, ver Figura 34) según el método de Stöber [154].

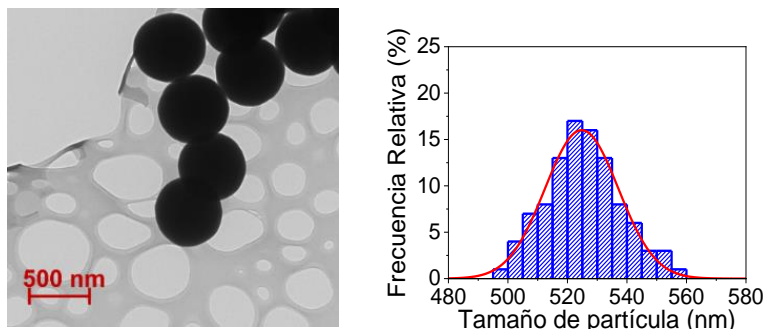
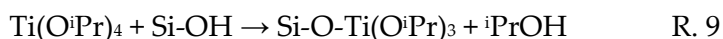
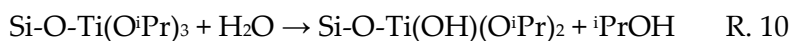


Figura 34. Imagen representativa de TEM (A) y distribución de tamaños (B) para las partículas de SiO_2 .

El siguiente paso fue la formación de la corteza de TiO₂ sobre las esferas de SiO₂, usando el isopropóxido de titanio (TTIP) como precursor (ver las condiciones de reacción en la Tabla 3). Este paso implica la hidrólisis y la condensación de los precursores como las dos reacciones críticas en esta síntesis, tal y como se ha discutido en la bibliografía [202,203]. En este sentido, el TTIP puede ser hidrolizado ya sea por el agua del medio o por los grupos Si-OH presentes en la superficie de las esferas de SiO₂. Sin embargo, dado que los precursores se mezclaron en presencia de i-propanol:EtOH (0.2:1) como disolvente y en ausencia de H₂O, la hidrólisis se inicia a través de los grupos Si-OH. Como resultado, uno o más grupos isopropóxido se hidrolizan para formar el enlace Si-O-Ti, (ver reacción 9).



Después de eso, se inició el flujo de aire humidificado para aumentar la concentración de moléculas de H₂O en el medio de reacción. En un segundo paso, los grupos Si-O-Ti(OiPr)₃ experimentan una reacción de hidrólisis (ver reacción 10)



A continuación, los grupos Ti-OH formados tienden a la condensación. Esto significa que los grupos Ti-OH reaccionan con otros Ti(OH)(OiPr)₃ presentes en el medio para formar enlaces Ti-O-Ti. Finalmente, las moléculas de H₂O llevan a cabo una última reacción de hidrólisis que resulta en la formación de una red tridimensional de átomos de titanio y oxígeno. Finalmente, los materiales sintetizados se lavaron con H₂O y EtOH, se centrifugaron a 3500 rpm o 10000 rpm durante 10 minutos y se calcinaron a 500 °C durante 2 h, lo que dio lugar a los composites ST-14, ST-25, ST-32 y ST- 42.

Tabla 3. Condiciones experimentales para la síntesis de las esferas de SiO₂ y los fotocatalizadores SiO₂@TiO₂.

Muestra	TTIP (mmol)	Flujo de aire húmedo (L min⁻¹)	Tiempo de Reacción (h)	Velocidad de centrifugación (rpm)
SiO ₂	-	-	26	3500
ST-14	3.6	100	20	3500
ST-25	7.2	100	20	10000
ST-32	7.2	100	20	3500
ST-42	14.4	100	20	3500

La morfología y el diámetro promedio de los composites SiO₂@TiO₂ se determinaron a partir de experimentos de TEM y HRFESM. Todos ellos mostraron una superficie rugosa (Figuras 35), en contraste con la superficie fina del SiO₂ utilizado como soporte. Además, en todos los casos se conservó la forma esférica. Los diámetros finales de los compuestos sintetizados se muestran en la Tabla 4 y Figura 35. En este sentido, el grosor de la capa de TiO₂ para los composites ST-14, ST-32 y ST-42 fue de 14, 32 y 42 nm, respectivamente. Es interesante mencionar que el aumento de la velocidad de centrifugación de 3500 rpm a 10000 rpm en el proceso de síntesis del compuesto ST-32, dio como resultado una corteza de TiO₂ más fina. De hecho, tras el posterior proceso de calcinación, se obtuvo el composite ST-25 con un espesor de aprox. 25 nm.

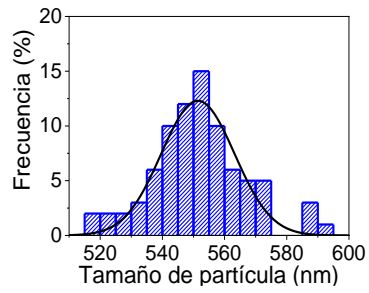
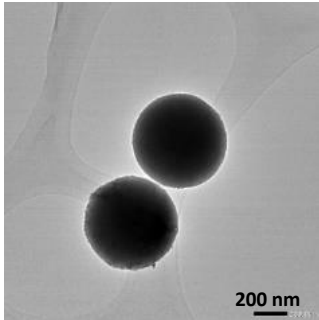
4.2. Resultados y discusión

Tabla 4. Tamaños de partícula (nm), % de TiO₂ en (p/p), área BET (m² g⁻¹), potencial ζ (mV), k_R (min⁻¹), tiempo de vida y rendimiento cuántico de fotoluminiscencia para los fotocatalizadores SiO₂@TiO₂.

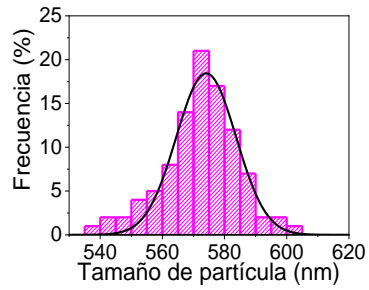
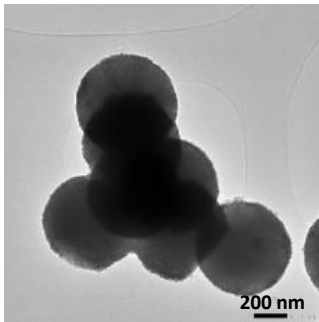
Muestra	Tamaño de partícula (nm)	% TiO ₂ ^b (p/p) EDX	% TiO ₂ ^c (p/p) ICP	Área BET (m ² / g)	Potencial ζ (mV)	k _R ^d (min ⁻¹)	τ _{PL} (ns)	Φ _{PL X} 10 ²
SiO ₂	525 ± 23	-	-	-	-	-	-	-
ST-14 (14) ^a	553 ± 26	7.4	7.6	32.3	-21.65	0.08 ± 0.01	0.77	0.18
ST-25 (25) ^a	575 ± 22	16.6	12.2	25.1	-19.90	0.09 ± 0.01	-	-
ST-32 (32) ^a	590 ± 23	21.6	14.7	20.1	-19.52	0.12 ± 0.01	0.66	0.66
ST-42 (42) ^a	609 ± 28	28.1	21.7	27.6	-11.73	0.07 ± 0.01	0.81	0.81

^a Espesor de la corteza de TiO₂; ^b % de TiO₂ (p/p) obtenido mediante EDX; ^c % de TiO₂ (p/p) obtenido mediante ICP; ^d constante de fotodegradación obtenida para el MB

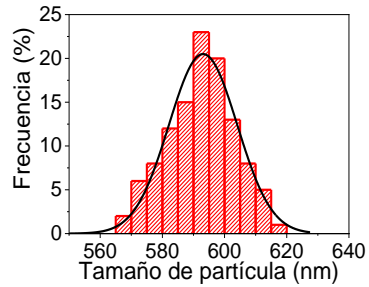
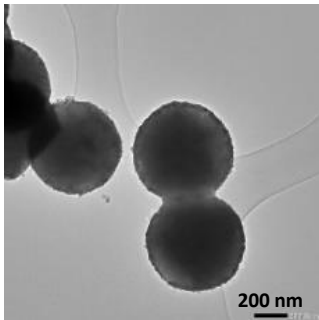
A)



B)



C)



D)

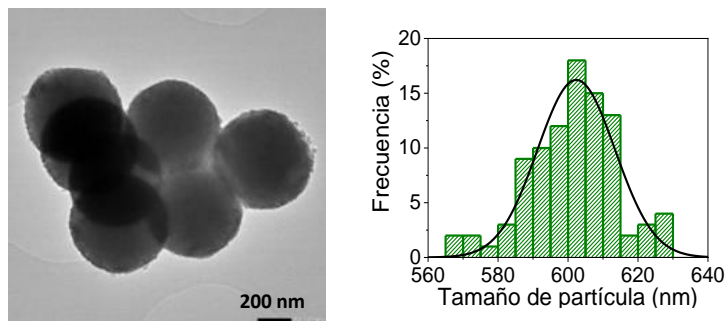


Figura 35. Imágenes de TEM y dispersión de tamaños para los fotocatalizadores ST-14 (A), ST-25 (B), ST-32 (C) y ST-42 (D).

En un análisis más cuidadoso de la superficie de los composites por HRFESM (Figura 36) se observó que la corteza de TiO_2 se había generado cubriendo completamente toda la superficie de SiO_2 , dando como resultado una corteza homogénea de nanocristales de TiO_2 . Finalmente, el mapeo elemental de EDS llevado a cabo para cada fotocatalizador respaldó la distribución homogénea del TiO_2 sobre las esferas de SiO_2 (Figura 37). Este resultado también demostró que la incorporación de un flujo continuo de aire húmedo en el proceso de síntesis sol-gel permite controlar la creación de una corteza formada por nanocristales de TiO_2 homogéneamente distribuidos en la superficie de sílice.

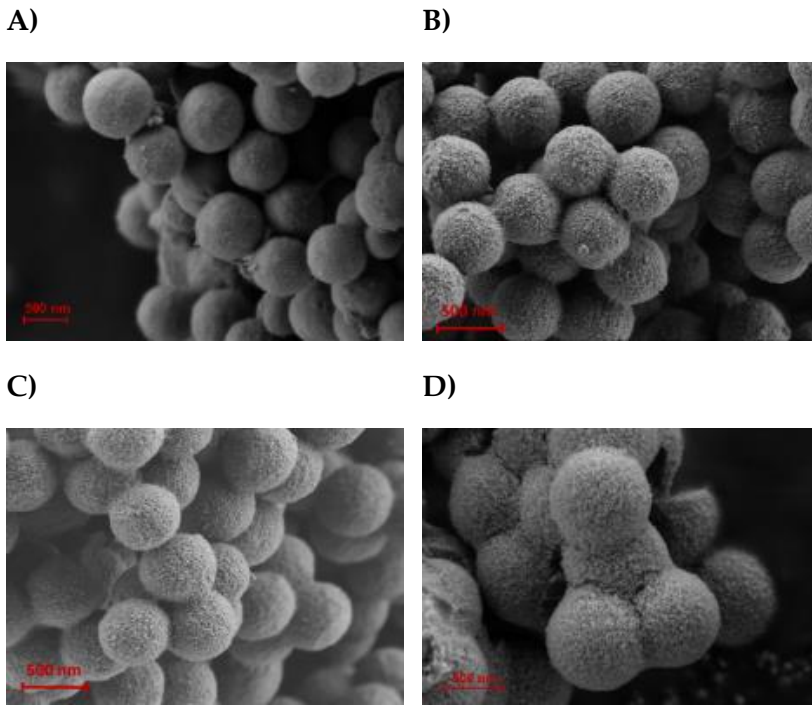


Figura 36. Imágenes HRFESEM para los fotocatalizadores ST-14 (A), ST-25 (B), ST-32 (C) y ST-42 (D), respectivamente.

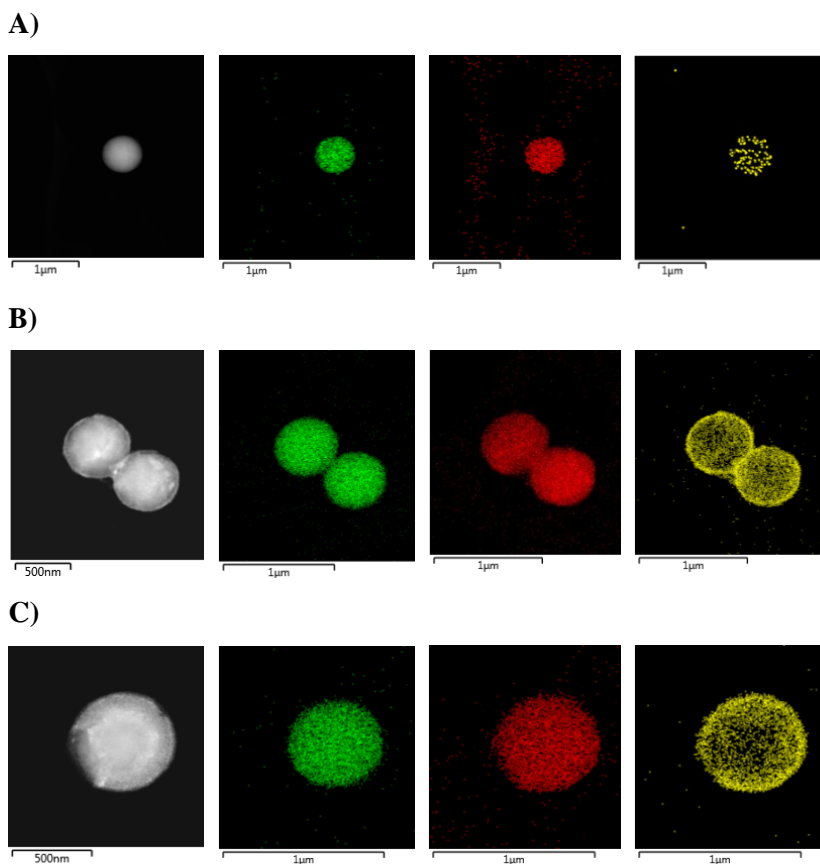


Figura 37. Imagen de STEM (gris) y mapa del análisis elemental de Si (verde), O (rojo) y Ti (amarillo), para los fotocatalizadores ST-14 (A), ST-32 (B) y ST-42 (C).

El análisis mediante HRTEM respaldó la naturaleza cristalina de la corteza de TiO_2 (Figuras 38 y 39). Las Figuras 38A, 38B y 39 muestran que la corteza de TiO_2 para el compuesto ST-32 está formada por una distribución uniforme y continua de nanocristales estrechamente adheridos. Esta naturaleza también se observó en la imagen de HRTEM en campo oscuro (Figura 38C) [204]. Además, se determinaron distancias interplanares de 0.374 nm, 0.259 nm y 0.219 nm a partir del patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de la corteza de titanio de ST-32 (Figura 38D). Estos valores corresponden a los planos

crystalinos (101), (103) y (004) de anatasa pura (JCPDS# 21-1272) [205].

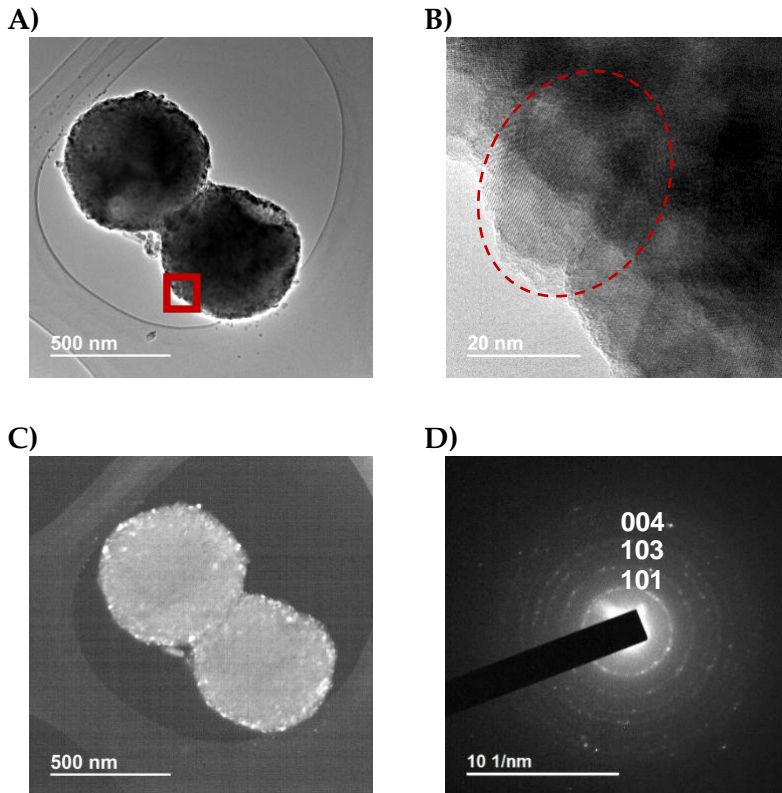


Figura 38. Imagen representativa del fotocatalizador ST-32 obtenidas por HRTEM (A), imagen detallada de la corteza de TiO_2 y nanocristales de TiO_2 (B), imagen en campo oscuro del fotocatalizador ST-32 (C) y patrón SAED de la corteza de TiO_2 (D).

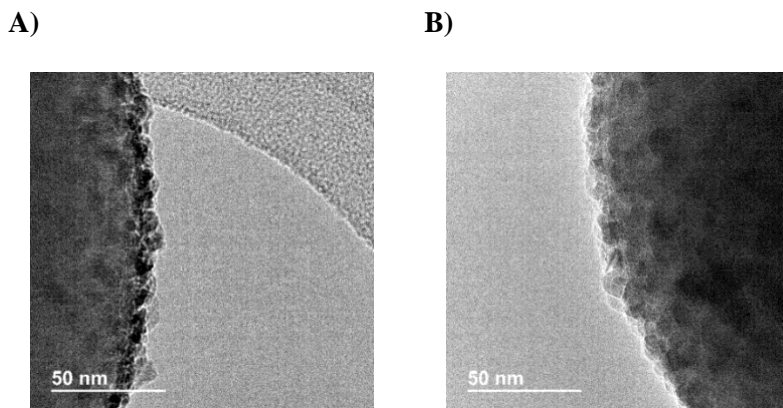


Figura 39. Imagen representativa de HRTEM del detalle de la corteza de TiO₂ en los fotocatalizadores ST-14 (A) y ST-42 (B).

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopía Raman también evidenciaron la fase cristalina anatasa de la capa de TiO₂ en las esferas de SiO₂@TiO₂. Los difractogramas obtenidos para los fotocatalizadores ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42 mostraron una banda ancha centrada en $2\theta = 22^\circ$ atribuible a la presencia de núcleos amorfos de SiO₂ (Figura 40A). Además, el difractograma de cada composite mostró las señales representativas de la fase cristalina anatasa del TiO₂ localizadas en $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ$ y 63° . Estos resultados confirmaron la cristalización selectiva en la fase anatasa de TiO₂ tras la calcinación a 500 °C (JCPDS# 21-1272) [206]. Este hecho podría ser promovido por el SiO₂, ya que podría inhibir la transformación de la fase anatasa a rutilo [207]. Cabe destacar que el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHM, por sus siglas en inglés) para el TiO₂ en los composites se redujo en comparación con las partículas de SiO₂. Las partículas de SiO₂ están constituidas por una matriz atómica amorfa, lo que se traduce en un pico amplio en los espectros de difracción de rayos X. En este sentido, los componentes amorfos muestran una falta de orden cristalográfico de largo rango, ya que no producen patrones de difracción. Cabe destacar que los patrones de XRD

para fases amorfas pueden parecerse a los observados en nanopartículas con diámetros de menos de 2 nm; ambos mostrarían un ensanchamiento significativo de los picos [208]. Además, los productos cristalinos, como la capa de TiO₂ en nuestros fotocatalizadores SiO₂@TiO₂, presentan una alta relación señal-ruido y picos nítidos [208], lo que explica que el FWHM de los ST-25, 32 y 42 se reduzca en comparación con las partículas de SiO₂.

Además, se calculó el tamaño de los cristales de TiO₂ mediante la ecuación de Scherrer, tal y como se explica en el apartado 4.4.2. de la sección experimental de este capítulo. Así, el tamaño de cristal para los fotocatalizadores sintetizados fue de aproximadamente 11.8 nm, lo que concuerda con el tamaño de cristal de TiO₂ descrito en la literatura obtenido a partir de tratamientos térmicos a 500 °C [170]. Además, los espectros Raman de todos los fotocatalizadores mostraron las señales típicas reportadas para la fase cristalina anatasa: E_g (143 cm⁻¹), E_g (195 cm⁻¹), B_{1g} (394 cm⁻¹), A_{1g} (514 cm⁻¹), E_g (636 cm⁻¹) (ver Figura 40B para ST-32) [209].

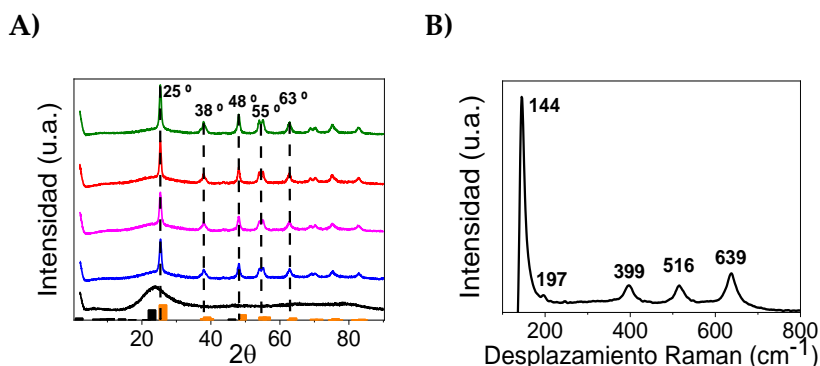


Figura 40. (A) De arriba hacia abajo: difractogramas de rayos X en polvo para ST-42 (verde), ST-32 (rojo), ST-25 (rosa), ST-14 (azul) y partículas de SiO₂ (negro). Las barras negras y naranjas representan las señales teóricas para la fase anatasa del TiO₂ (JCPDS# 46-1045) y SiO₂ amorfo (JCPDS# 21-1272), respectivamente. (B) Espectro de Raman representativo del fotocatalizador ST-32 a temperatura ambiente.

El contenido de TiO_2 en los fotocatalizadores sintetizados (% p/p) se determinó mediante ICP-OES y STEM-EDS (ver Tabla 4). En concreto, el porcentaje de TiO_2 procedente del análisis mediante ICP-OES en ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42 fue del 7.6 %, 12.2 %, 14.7 % y 21.7 %, respectivamente. Por otro lado, a partir del análisis con STEM-EDS se encontraron valores ligeramente diferentes para el contenido de TiO_2 : 7.4 %, 16.6 %, 21.6 % y 28.1 % para ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42, respectivamente. Aunque las diferencias entre ICP-OES y STEM-EDS pueden relacionarse con la precisión de cada técnica, la variación del contenido de TiO_2 % (p/p) para cada composite está directamente relacionado con el espesor de la corteza de TiO_2 .

4.2.2. Propiedades de la superficie de los composites $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

El área superficial específica (SSA) de un fotocatalizador es uno de los parámetros clave a considerar cuando se analizan las propiedades interfaciales y la actividad fotocatalítica. Por esta razón, se llevó a cabo el análisis de fisisorción de nitrógeno de los fotocatalizadores sintetizados con el objetivo de determinar su SSA y estudiar la estructura de sus poros, todo ello utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [210]. La Figura 41A muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de tipo IV e histéresis de tipo III para todos los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. Este tipo de isotermas son características de los sólidos que consisten en agregados o cristales aglomerados [211]. A partir de éstas, se determinó que los valores de SSA estaban comprendidos dentro del rango desde $32.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ST-14 hasta $20.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ST-32 (ver Tabla 4), todos ellos dentro del mismo orden de magnitud. Además, las dimensiones de los poros siguieron la misma tendencia mostrada por el SSA. En este

sentido, el tamaño de los poros disminuyó con el aumento del espesor de la cubierta. Probablemente, mayores cantidades de TiO_2 implican una menor separación entre cristales lo que conlleva que el tamaño de los poros disminuya (Figura 41B). Sin embargo, el fotocatalizador ST-42 resultó en un valor de SSA ligeramente más alto de lo esperado a pesar de presentar un mayor diámetro que el resto de los fotocatalizadores sintetizados. Quizás, la capa de nanocristales de TiO_2 más externa en la corteza del ST-42 es menos compacta que las capas internas, lo que da lugar a cavidades entre los cristales de TiO_2 con tamaños y volúmenes ligeramente mayores que los de las capas más internas.

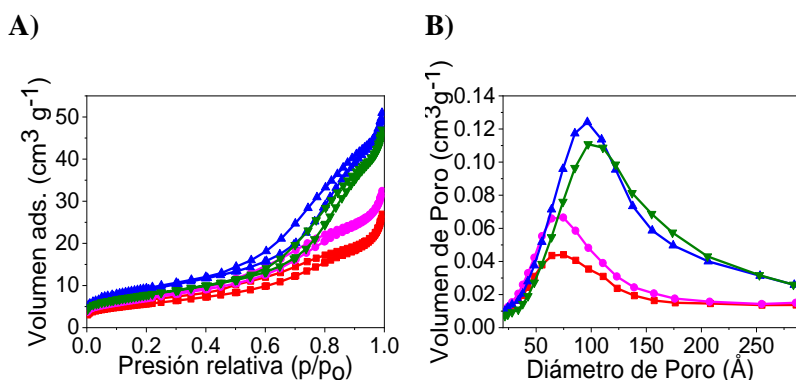


Figura 41. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 (A) y distribución de tamaño de poro (B) para ST-14 (azul), ST-25 (rosa), ST-32 (rojo) y ST-42 (verde).

La capacidad de adsorción y el potencial ζ suelen estar correlacionados y juegan un papel importante en la eliminación de contaminantes orgánicos en medios acuosos. Por este motivo, se evaluó la capacidad de absorción de los fotocatalizadores sintetizados utilizando MB como contaminante orgánico modelo representativo. Se determinó una adsorción de 68 %, 58 %, 60 % y 54 % para los ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42, respectivamente (Figura 42A). Además, los resultados obtenidos para las medidas

de potencial ζ registradas en una disolución acuosa a pH 7.0 fueron - 21.65 mV, -19.90 mV, -19.52 mV y -11.73 mV para ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42, respectivamente. Curiosamente, el valor del potencial ζ para los fotocatalizadores de TiO₂ se volvía menos negativo a medida que aumentaba el espesor de la capa de TiO₂ (Figura 42B). Este hecho puede entenderse gracias a que el potencial ζ de las esferas de SiO₂ es de aprox. -40 mV, mientras que el reportado para TiO₂ (nanopartículas P25) es de aprox. -10 mV [212,213]. Por lo tanto, los valores registrados experimentalmente indican que la capa nanocristalina de TiO₂ alrededor de las esferas de SiO₂ podría dejar un acceso parcial a la superficie de la sílice a través de la estructura cristalina, pero esta accesibilidad disminuye a medida que aumenta el espesor de la corteza de TiO₂.

Se encontró una buena correlación entre la adsorción del MB y el potencial ζ de todos los fotocatalizadores. Sin embargo, esta tendencia no se correlacionó bien con los valores de SSA encontrados para los compuestos. Por ejemplo, el fotocatalizador ST-14 logró el mayor porcentaje de adsorción de MB. Su elevado valor de SSA se vio reforzado por su valor de potencial ζ , mejorando en conjunto la capacidad de adsorción del MB catiónico. No obstante, el fotocatalizador ST-42 mostró la menor capacidad de adsorción de entre los fotocatalizadores sintetizados. Pese a no presentar el menor valor de SSA, su valor de potencial ζ menos negativo probablemente equilibra su elevada SSA, dando lugar a una adsorción menor que la mostrada por los otros composites

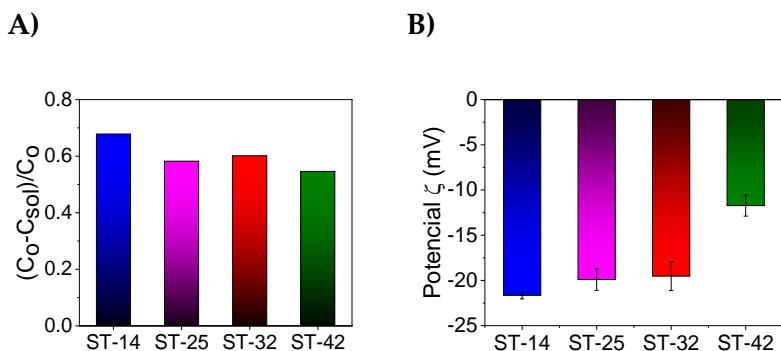


Figura 42. Adsorción relativa del MB (A) y potencial zeta medido (B) para la superficie de los fotocatalizadores ST-14 (azul), ST-25 (rosa), ST-32 (rojo) y ST-42 (verde).

4.2.3. Cálculo del band gap para los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Mediante espectroscopía de reflectancia difusa se determinó el band gap de los composites sintetizados, el cual define la longitud de onda de activación del fotocatalizador. Los resultados se expresaron como la función de Kubelka-Munk utilizando el método gráfico de Tauc (Figura 43) [214]. Los espectros UV-Vis experimentales para los compuestos de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ muestran un aumento en la absorción de luz y un desplazamiento hacia el rojo a medida que aumenta el grosor de la cubierta, lo que puede estar asociado con la dispersión de Rayleigh producida por los nanocristales de TiO_2 [175]. Los valores de band gap determinados fueron 3.25 eV, 3.35 eV, 3.34 eV y 3.31 eV para los fotocatalizadores ST-14, ST-25, ST-32 y ST-42, respectivamente.

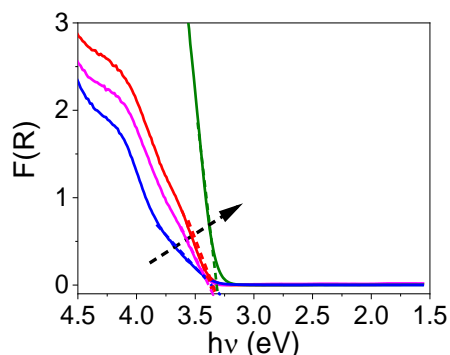


Figura 43. Espectros de reflectancia difusa transformados por la función de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores ST-14 (azul), ST-25 (rosa), ST-32 (rojo) y ST-42 (verde). Las líneas discontinuas indican las tendencias lineales que definen el band gap para cada compuesto.

4.2.4. Actividad fotocatalítica de los composites $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Se evaluó la fotorreactividad de los composites sintetizados en la degradación del contaminante modelo azul de metileno (MB, 1×10^{-4} M) en medio aeróbico acuoso. Para ello se empleó una fuente de luz con emisión centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm e intensidad fija de 3.8 mW/cm^2 , mientras que la concentración de cada fotocatalizador varió desde 0.25 hasta 5 mg mL^{-1} . Además, también se probó el fotocatalizador comercial P25 (tamaño de cristal aprox. 21 nm y SSA de $55 \text{ m}^2/\text{g}$) con el objetivo de comparar la actividad fotocatalítica de los nanocristales de TiO_2 no soportados (Figura 44).

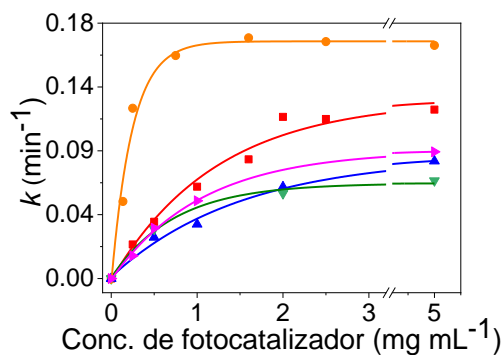


Figura 44. Eficiencia fotocatalítica de ST-14 (▲), ST-25 (▲), ST-32 (■), ST-42 (▼) y P25 (●) expresada según las constantes de velocidad de fotodegradación de MB (1×10^{-4} M) en función de la concentración de fotocatalizador en una mezcla acuosa aireada, irradiada con 8 lámparas con una emisión centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm e intensidad total de 3.8 mW/cm².

La Figura 44 muestra que, en todos los casos, la constante de velocidad de fotodegradación aumentó con la concentración del fotocatalizador hasta alcanzar una meseta. Curiosamente, la capacidad fotocatalítica para cada fotocatalizador aumenta conforme aumenta el grosor de la capa de TiO₂ hasta aprox. 30 nm. Sin embargo, un mayor incremento en el espesor de la cubierta de TiO₂ (ST-42) resultó en un fotocatalizador menos eficiente.

Asimismo, el compuesto ST-42 resultó ser más fotoactivo que el ST-14, hasta llegar a una concentración de 2 mg mL⁻¹ de fotocatalizador. Sin embargo, este comportamiento se invierte cuando se optimiza la cantidad de fotocatalizador para utilizar toda la irradiancia, en otras palabras, cuando se alcanza la meseta de fotoactividad. Teniendo en cuenta que las propiedades de cristalinidad, tamaño de cristal, morfología, SSA, band gap, potencial ζ y adsorción son similares para todos los composites SiO₂@TiO₂, y que se ha aplicado el mismo número de fotones (intensidad de luz) en los estudios con MB, solo la

relación entre el espesor de la corteza de TiO_2 y la eficiencia de generación de los pares e^-h^+ podría conducir a la diferente fotoactividad mostrada. Estos resultados pueden explicarse por la aglomeración de cristales de TiO_2 en la corteza de los materiales soportados [174,175], y por la fotoreactividad ineficiente debida a la superficie inaccesible de las cortezas de TiO_2 . En este sentido, el aumento de la actividad fotocatalítica de los composites $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ desde ST-14 a ST-32 se puede atribuir principalmente al aumento del número de nanocristales de TiO_2 en la corteza de los fotocatalizadores. Probablemente, la asociación parcial de cristales de TiO_2 de tamaños cercanos a 12 nm, reduce el proceso de recombinación del par e^-h^+ . Sin embargo, en el caso de ST-42, este efecto es superado por el aumento de la superficie inaccesible de la corteza de TiO_2 . Sólo cuando se aplica más luz de la necesaria, ST-42 presenta mayor actividad que ST-14 ya que la cantidad de nanocristales de TiO_2 es mayor en ST-42 que en ST-14 y, en consecuencia, genera una mayor cantidad de pares e^-h^+ accesibles. No obstante, cuando toda la luz aplicada es absorbida por ambos fotocatalizadores, ST-14 presenta una mayor eficiencia fotocatalítica. De hecho, aunque el número de pares e^-h^+ fotogenerados fuera el mismo para ambos fotocatalizadores, estos serían más accesibles en ST-14 que en ST-42.

La representación de la reactividad fotocatalítica frente a la cantidad de TiO_2 en cada composite (Figura 45) muestra la misma tendencia. En este caso, se puede observar claramente que la aglomeración de nanocristales de TiO_2 en la corteza de los materiales soportados produce un efecto positivo y relevante solo para ST-32, mientras que para ST-42, este efecto se vuelve negativo ya que la elevada aglomeración de nanocristales produce un aumento importante de la superficie de TiO_2 inaccesible. Este comportamiento descrito en función de la carga en % de TiO_2 fue previamente descrito por Wei, P. *et al* [215].

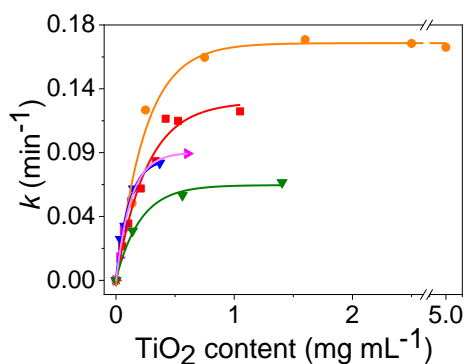


Figura 45. Eficiencia fotocatalítica de ST-14 (▲), ST-25 (▲), ST-32 (■), ST-42 (▲) y P25 (●) en función del peso de TiO₂ en la fotodegradación de una mezcla acuosa aireada MB (1x10⁻⁴ M), irradiada con 8 lámparas con una emisión centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm e intensidad total de 3.8 mW/cm².

Además, la Figura 45 muestra que para todos los fotocatalizadores es suficiente un contenido mínimo de aprox. 0.6 mg mL⁻¹ de TiO₂ para absorber toda la luz incidente, incluido el P25, utilizado como fotocatalizador de referencia en este estudio (consulte también la Figura 44).

El P25 resultó ser el fotocatalizador más eficiente cuando se compararon las eficiencias tanto por concentración como por contenido de TiO₂. Este comportamiento podría atribuirse a su alta SSA, a su cristalinidad específica (la presencia de rutilo disminuye el proceso de recombinación de los pares e⁻-h⁺) y a que, probablemente, todos los pares e⁻-h⁺ fotogenerados se encuentran accesibles [216]. En comparación, el fotocatalizador ST-32 mostró una fotorreactividad solamente 1/3 menor que la encontrada para P25 y, aún más importante, demostró que el espesor de corteza óptimo para los fotocatalizadores basados en TiO₂ soportado es de aprox. 30 nm.

4.2.5. Estudios de fotoluminiscencia y corriente fotoinducida

El comportamiento fotofísico de los fotocatalizadores ST-14, ST-32 y ST-40 se analizó mediante el estudio de su fotoluminiscencia (PL). Comúnmente se acepta que la emisión, la vida útil y el rendimiento cuántico son características importantes que dependen en gran medida de factores tales como la estructura cristalina, el tamaño de las partículas y la configuración óptica [217].

Muchos investigadores han correlacionado la intensidad de la PL del TiO_2 con el rendimiento de la recombinación de los portadores de carga (e^-h^+) y, por lo tanto, con su actividad fotocatalítica [218–220]. Aunque generalmente se acepta que las vacantes de oxígeno (O_v) y los defectos estructurales median en la transferencia de electrones interfaciales, su efecto en el proceso de separación de carga aún está en debate [112,221]. De hecho, algunos autores sostienen que la presencia de O_v y defectos estructurales facilita el proceso de separación de carga y, por lo tanto, mejora la actividad fotocatalítica de los composites [113,222]. Sin embargo, otros defienden la opinión de que las O_v actúan como centros de recombinación para los electrones y huecos fotoinducidos [109,223].

La Figura 46 muestra los espectros de PL obtenidos de los composites ST-14, ST-32 y ST-42. Todos ellos exhibieron una banda ancha a 430 nm generada por un excitón autoatrapado (STE, *self-trapped exciton*) característico del TiO_2 [224–226]. Dado que todos los compuestos se sintetizaron en condiciones similares, la variación de intensidad de PL podría atribuirse a los cambios en la concentración de las O_v y de los defectos estructurales en las diferentes capas de TiO_2 [106]. De este modo, la baja intensidad de emisión mostrada por ST-32 podría

traducirse en una baja eficiencia de recombinación para los portadores de carga $e-h^+$, probablemente debido a la presencia de una mayor concentración de defectos superficiales que actuarían como trampas que retendrían el par $e-h^+$, evitando su recombinación [227]. Además, la presencia de defectos poco profundos a menudo se combina con la introducción de otras especies (como Ti^{3+}), que también afectan en gran medida al proceso de separación de carga [111]. Por otro lado, la alta intensidad de emisión mostrada por el fotocatalizador ST-14 resulta de la recombinación más eficiente del par $e-h^+$ fotoinducido [228]. Finalmente, la naturaleza aglomerada de la corteza de TiO_2 en ST-42 puede conducir a la formación de defectos masivos en toda la estructura del semiconductor, los cuales se comportan como portadores de carga donde el par $e-h^+$ tiende a recombinarse más fácilmente [229].

En general, nuestros resultados están más estrechamente relacionados con aquellos autores que apoyan la hipótesis de que el proceso de transferencia electrónica desde la banda de conducción del TiO_2 a las O_v y defectos estructurales evita la recombinación del par $e-h^+$ fotogenerado. De hecho, este efecto podría ser el responsable de las diferencias fotocatalíticas observadas para los distintos fotocatalizadores. En este sentido, ST-32 presenta la corteza de TiO_2 con el espesor más eficiente para mediar en procesos fotocatalíticos. Probablemente, esta mayor eficiencia se deba a la mayor concentración de O_v y defectos estructurales en su corteza, tal y como revelaron los estudios de PL. Las O_v y defectos estructurales podrían actuar como aceptores de electrones, atrapando temporalmente los electrones fotogenerados para reducir la recombinación de los pares $e-h^+$. Además, la acumulación de electrones en las O_v y defectos estructurales facilita las reacciones redox desde ellos, por lo que podrían considerarse los sitios activos del fotocatalizador de TiO_2 [107,108].

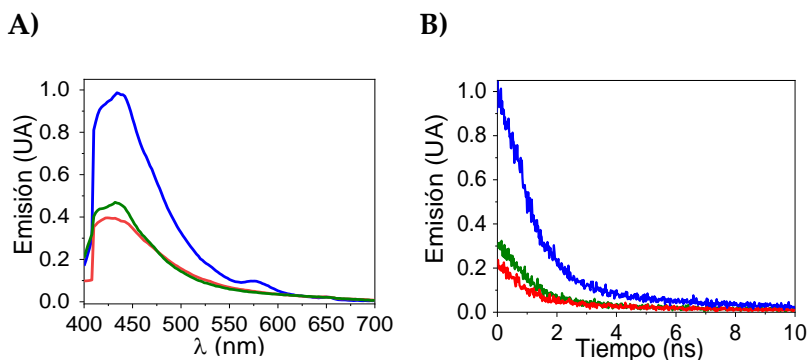


Figura 46. Espectro de fotoluminiscencia (A) y tiempo de vida (B) para los composites ST-14 (azul), ST-32 (rojo) y ST-42 (verde). Las muestras fueron medidas como una dispersión sólida de cada fotocatalizador en una cubeta de cuarzo a $\lambda_{exc} = 366$ nm. Los experimentos de tiempo resuelto se llevaron a cabo con un láser EPLED con luz centrada a $\lambda_{exc} = 364.2$ nm como fuente de excitación.

En este sentido, Shekiya et al. observó la emisión de TiO_2 a 413 nm y atribuyó este pico a una vacante de oxígeno ubicada a 3.0 eV con dos electrones atrapados [230], la cual presenta una energía de ionización adecuada para la reducción del O_2 , favoreciendo el ciclo fotocatalítico y evitando la recombinación e^-h^+ . Además, la mayor abundancia de Ov y defectos estructurales en ST-32 produjo que el valor registrado del tiempo de vida de la emisión fuera el menor de los fotocatalizadores analizados (Figura 47B y Tabla 4). Por el contrario, se encontraron valores más altos para ST-14 y ST-42 de acuerdo con la menor abundancia de Ov y defectos estructurales.

Para proporcionar pruebas adicionales que respalden la actividad fotocatalítica estudiada, se evaluó la corriente fotogenerada de los materiales sintetizados. La Figura 47 muestra las curvas de cronoamperometría de los tres electrodos de los fotocatalizadores preparados. El electrodo de ST-32 muestra la corriente fotogenerada más alta, mientras que el electrodo de ST-14 genera ligeramente más corriente que el electrodo de ST-42. Teniendo en cuenta que una mayor

fotocorriente se asocia con una separación más eficiente de pares electrón-hueco fotoinducidos, estos resultados concuerdan con la actividad fotocatalítica estudiada y respaldan la idea de que controlar el espesor de la capa de TiO₂ sobre las esferas de SiO₂ es crucial para optimizar la actividad fotocatalítica.

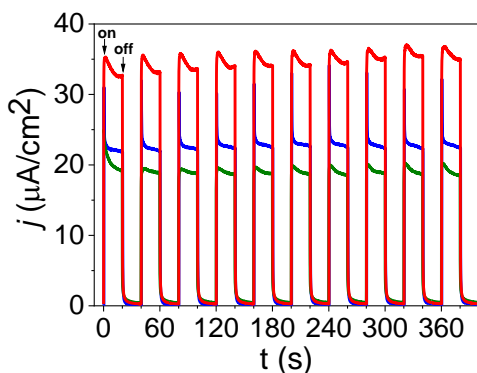


Figura 47. Curvas de densidad de fotocorriente en función del tiempo con ciclos de 20 segundos de encendido/apagado (on/off) de ST-14 (azul), ST-32 (rojo) y ST-42 (verde).

4.3. Conclusiones

Se sintetizaron cuatro composites de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ homogéneos y robustos, con diferentes grosores de capa de TiO_2 , mediante una modificación del método sol-gel. El alto control que el método sintético aporta en la modulación del grosor de la capa de TiO_2 permite la formación de diferentes fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para estudiar la hipótesis planteada acerca de la dependencia entre el grosor de la capa de TiO_2 , la captación de luz y la eficiencia fotocatalítica.

Las pruebas fotocatalíticas realizadas con azul de metileno y una intensidad fija de luz UVA revelaron que el grosor óptimo de la capa de TiO_2 se encuentra alrededor de 30 nm. Valores de grosor superiores disminuyen la eficiencia de fotodegradación

ya que muchos de los eventos de generación de pares electrón-hueco fotoexcitados, ocurren en ubicaciones inaccesibles de la capa de TiO_2 . Los estudios de emisión y de la corriente fotogenerada de los materiales también concordaron con los resultados fotocatalíticos.

Además, los resultados de este estudio fotocatalítico han mostrado la importancia de utilizar la concentración óptima de cada fotocatalizador para no desperdiciar luz. Por último, es destacable que estos hallazgos han revelado la importancia de diseñar y sintetizar fotocatalizadores heterogéneos con un grosor de capa acorde con la irradiación de luz. Estos descubrimientos abren oportunidades para el desarrollo de nuevos fotocatalizadores robustos soportados basados $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

4.4. Experimental

4.4.1. Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (composites ST)

La síntesis de las partículas de SiO_2 se basó en el método de Stöber.[154] Se añadió 1 mmol de TEOS a 500 mL de EtOH en presencia de 6.5 mmol de NH_4OH a 0 °C bajo agitación. Después de 2 horas a esta temperatura, la reacción se llevó a temperatura ambiente donde continuó durante 24 h adicionales. Después, las partículas se centrifugaron a 3500 rpm durante 10 minutos y luego se lavaron tres veces con 150 mL de EtOH. El producto se almacenó en condiciones de vacío.

Diferentes cantidades de TTIP (Tabla 3) en isopropanol (16 ml) se añadieron gota a gota sobre una mezcla de las partículas sintetizadas de SiO_2 (2.00 g) suspendidas en EtOH (80 ml). Luego, la mezcla de reacción se calentó hasta 70 °C. Después de 30 minutos bajo estas condiciones, la mezcla se sometió a un flujo de aire húmedo de 100 mL min^{-1} durante 20 h. La suspensión resultante se centrifugó a 3500 rpm durante 10 minutos, se lavó con EtOH y H_2O , se secó a vacío durante la noche y se molió en un mortero Agatha. El $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizado (compuestos ST) se calcinó a 500 °C durante 2 h con una rampa de temperatura de 10 °C min^{-1} .

Siguiendo el protocolo detallado anteriormente, se sintetizaron los fotocatalizadores ST-14, ST-32 y ST-42 utilizando 1.8, 3.6 y 7.2 mmol de TTIP por gramo de SiO_2 , respectivamente. Se sintetizó un fotocatalizador adicional (ST-25) siguiendo el procedimiento descrito en el que se utilizaron 3.6 mmol de TTIP por gramo de SiO_2 , pero con una velocidad de centrifugación de 10000 rpm durante 10 minutos.

4.4.2. Cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer

El tamaño de cristal para los materiales semiconductores se estimó a través de la ecuación de Scherrer [231]. La ecuación de Scherrer se puede obtener cuando la relación entre el ancho del pico de difracción y el tamaño del grano se considera más desde el punto de vista de la superposición de ondas:

$$D = \frac{K\lambda}{m\cos(\theta)}$$

Donde:

- D representa el tamaño de cristal.
- m se refiere al ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de difracción.
- K es la constante de Scherrer, que comprende el rango de 0.62–2.08. El valor de la K está relacionado con la capacidad de difracción y la forma del cristal.[232] Usualmente se utiliza un valor de 0.94 radianes.
- λ se refiere a la longitud de onda de los rayos X.
- θ es el ángulo de difracción.

Todas las muestras se prepararon como polvo molido y se prensaron en un soporte CUBIX de aluminio de fabricación casera.

Tomamos como ejemplo para el cálculo del tamaño de cristal, las partículas núcleo@corteza $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizadas en el capítulo 4:

El tamaño del cristal de TiO_2 en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se ha determinado a partir de la banda a 25° del XRD, que tiene un pico de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM, siglas en inglés) de 0.72° (equivalente a 0.013 radianes), como se observa en la Figura 48.

$$D = \frac{0.94 \times 0.1540 \text{ nm}}{0.0122 \times \cos(0.218)} = 11.8 \text{ nm}$$

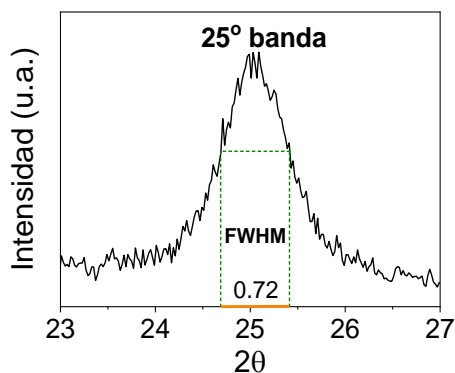


Figura 48. Área ampliada del difractograma de rayos X para las esferas de SiO₂@TiO₂ en el pico elegido.

Al aplicar la ecuación de Scherrer el valor obtenido para el tamaño del cristal es de 11.8 nm.

4.4.3. Experimentos de adsorción

La adsorción de MB sobre la superficie heterogénea de TiO₂ se evaluó de la siguiente manera:

Se añadió el composite SiO₂@TiO₂ (10 mg, cada uno) a una disolución de MB (1 × 10⁻⁴ M, 2 mL) y se mantuvo en agitación continua durante 1 h en ausencia de luz. Pasado ese tiempo, se sustrajo una alícuota de 250 μL, se filtró y luego se diluyó con 2.75 mL de EtOH. Se registró el espectro de absorción correspondiente y se comparó con el espectro de una disolución control preparada con 250 μL de MB (1 × 10⁻⁴ M) en 2.75 mL de H₂O.

4.4.4. Reacciones de degradación fotocatalítica

Se agregaron diferentes cantidades de composite SiO₂@TiO₂ y P25 (de 0.5 a 25 mg) a viales cilíndricos de vidrio de 1.5 cm de diámetro interno que contenían 5 mL de MB (1×10^{-4} M). Después de 1 h de agitación magnética vigorosa en ausencia de luz, las diferentes mezclas se irradiaron en un Luzchem Research Inc., utilizando 8 lámparas de 8 W de luz centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm. Las muestras se colocaron a aprox. 10 cm (donde la intensidad de la luz era de 3.8 mW cm^{-2}). Se tomaron alícuotas de 0.5 mL a diferentes tiempos de irradiación, se mezclaron con 0.5 mL de EtOH y se agitaron durante 10 minutos en condiciones de oscuridad para asegurar la desorción de MB y de los fotoproductos de la superficie del fotocatalizador. Luego se filtraron, se tomaron 400 μL de cada muestra y se diluyeron con 2.6 mL de EtOH, previamente a analizar la banda de absorción del MB centrada en 656 nm en el espectro de absorción UV-Vis registrado de 200 a 800 nm.

4.4.5. Medidas de emisión de fotoluminiscencia

Los espectros de emisión de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores ST-14, ST-32 y ST-42 se realizaron en un espectrómetro FLS1000 (Edinburgh Instruments) utilizando una lámpara Xe de 450 W como fuente de excitación y una cubeta de cuarzo de 1 mm de paso óptico. Sus tiempos de vida de emisión se determinaron por excitación con un diodo láser pulsado a 366 nm.

4.4.6. Medidas de corriente fotoinducida

Se realizaron curvas de cronoamperometría utilizando un potenciostato de Gamry Instruments. Se utilizó una configuración estándar de tres electrodos en una celda

electroquímica de cuarzo casera, con un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl saturado como referencia. El electrodo de trabajo se preparó como se describe a continuación.

Primero, se obtuvo una pasta de cada material mezclando 50 mg de fotocatalizador con 0.5 mL de terpineol y 1 mL de acetona. La mezcla se dejó agitando durante la noche; luego, se abrió la tapa y se dejó hasta que la acetona se evaporó por completo. A continuación, se extendieron 25 μL de cada muestra sobre un papel de carbono conductor con dimensiones de aproximadamente $2.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$. El área final resultante fue de $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$. Finalmente, el electrodo se sinterizó a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.

La corriente fotogenerada por los electrodos se midió a 0.4 V durante 10 ciclos de encendido/apagado de la luz. Cada ciclo tuvo una duración de 20 s. Se utilizó una disolución electrolítica de Na_2SO_4 0.5 M. Antes de las mediciones, las disoluciones se purgaron con argón durante 10 minutos. La irradiación UV-Vis de los electrodos de trabajo se realizó con una lámpara de xenón Hamamatsu (modelo Lightnincure LC8, 800-200 nm, 1000 W/m^2 , guía de luz de fibra óptica con un tamaño de punto de 0.5 cm).

Capítulo 5

Evaluación de fotocatalizadores basados en TiO_2 inmovilizado para la descontaminación de aguas residuales

5.1. Introducción

El tratamiento y reutilización de aguas residuales urbanas (UWW, por sus siglas en inglés) es actualmente una alternativa para mitigar los problemas de agua en todo el mundo, como el estrés hídrico, la escasez y/o la mala calidad del agua. Sin embargo, los tratamientos terciarios convencionales actualmente aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (UWWTP, por sus siglas en inglés), como la cloración, la radiación UV-C y la ozonización, todavía presentan algunos inconvenientes, como la generación de productos de transformación (TPs) potencialmente más tóxicos, su alto costo, la necesidad de altas dosis de oxidante y su ineficacia en la eliminación de genes de resistencia a antibióticos (ARG). Además, los contaminantes de preocupación emergente (CECs, por sus siglas en inglés) presentes en las UWW son difíciles de eliminar por completo con esas tecnologías. La presencia de estos compuestos en las aguas residuales puede representar un riesgo para los ecosistemas acuáticos y la salud humana debido a los efectos a largo plazo de la exposición en los organismos y la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos. Estos contaminantes suelen estar presentes en el agua en concentraciones de nanogramos a microgramos por litro y, por lo tanto, también se conocen como microcontaminantes. Yang *et al* [233]. informó una lista de microcontaminantes objetivo con una prioridad relativamente alta basada en sus niveles de riesgo significativos a partir de una evaluación integral realizada de 2010 a 2021. El valor promedio ponderado de riesgo más alto se registró para el sulfametoxazol (SMX). Este compuesto es un antibiótico del tipo sulfonamida muy comúnmente utilizado en medicina humana y veterinaria.

El SMX es un compuesto polar altamente estable que se detecta con frecuencia en aguas superficiales. Puede ser tóxico para

diferentes animales incluso a bajas concentraciones. En consecuencia, existe una necesidad urgente de implementar tratamientos terciarios/cuatnarios nuevos y más eficientes para minimizar o resolver estos inconvenientes y alcanzar los criterios de calidad del agua tratada necesarios para su reutilización segura.

En este contexto, Match *et al* [176]. informó sobre la degradación de diversos productos farmacéuticos en los efluentes de agua con un fotocatalizador híbrido de TiO_2 (sol-gel/P25) depositado en superficies de vidrio, logrando un 58% de degradación después de 180 minutos. Castanheira *et al* [181]. logró un 60% de eliminación de la sulfadiazina utilizando nanopartículas de TiO_2 soportadas en sílice mesoporosa SBA-15 en un efluente secundario de aguas residuales urbanas reales bajo radiación UV-A. En particular, el TiO_2 soportado en fibras de vidrio también ha sido estudiado para la eliminación de contaminantes como el Bisfenol A, el diclofenaco, el imidacloprid, la cafeína, la carbamazepina y el ibuprofeno, por diferentes autores que demostraron su eficiencia no solo para la degradación, sino también para la mineralización [234,235]. Sin embargo, solo un trabajo se centró también en la capacidad de reutilización de dicho fotocatalizador soportado [236].

Pese a los prometedores resultados de fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado sobre estructuras macroscópicas en la eliminación de CECs presentes en matrices acuosas, su aplicación a gran escala se ve limitada por los procesos sintéticos con los que estos materiales se han fabricado. De hecho, es fundamental garantizar la ausencia de lixiviación de TiO_2 durante el proceso fotocatalítico [237–239]. Por otro lado, la formación de nanopartículas de TiO_2 en estructuras macroscópicas, como microfibras de TiO_2 producidas mediante métodos de electrohilado, resulta en materiales policristalinos

con una resistencia mecánica pobre, lo que dificulta sus posibles aplicaciones industriales [240–242].

Para superar estas limitaciones, en este capítulo aplicamos el método sintético desarrollado en el capítulo anterior, para unir el TiO_2 de manera covalente a esferas de SiO_2 y a lana de vidrio (GW). De hecho, las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron directamente en ambos soportes inorgánicos a través de un método de sol-gel modificado, lo que garantiza la unión "Si-O-Ti", evitando la lixiviación y asegurando el grosor óptimo de TiO_2 en el fotocatalizador final [203].

Con todo esto, el objetivo principal de este capítulo fue evaluar la eficiencia de los fotocatalizadores basados en TiO_2 soportados en esferas de SiO_2 y GW para la eliminación del microcontaminante orgánico sulfametoxazol (SMX), como un CEC de referencia. Este estudio se llevó a cabo tanto en agua desmineralizada, como en agua residual urbana simulada, bajo radiación solar. Además, se evaluó la capacidad de mineralización. Este estudio se llevó a cabo bajo el marco del proyecto nacional NAVIA (Referencias: PID2019–110441RB-C31, PID2019–110441RB-C32 and PID2019–1104 41RB-C33) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, en colaboración con la Plataforma Solar de Almería – CIEMAT y el Centro de Investigación en energía Solar (CIESOL) UAI – PSA, por ello, parte de los resultados de este capítulo se encuentran en la Tesis Doctoral de la Dra. Alba Hernández-Zanoletty.

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$

Los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$ fueron sintetizados mediante el procedimiento sintético desarrollado en el capítulo anterior. Sin embargo, en este caso se prepararon esferas de SiO_2 de 575 nm de diámetro. Para el recubrimiento, en este capítulo se estimó la cantidad de TTIP según el diámetro de las partículas de SiO_2 para producir esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ con una capa completa de TiO_2 y espesor de aprox. 20 nm (consulte la sección 5.4.3.1.). Esto se debió a que las estimaciones teóricas no consideraban los espacios vacíos entre los cristales. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó $2/3$ de la cantidad teórica calculada.

Paralelamente, la GW comercial se lavó en medio ácido, seguido de un lavado básico con una disolución de NH_4OH . Posteriormente, se lavó con agua hasta pH 10 y se secó a vacío. La GW lavada se sometió al proceso de recubrimiento con TiO_2 . Se hicieron algunas suposiciones geométricas para estimar la cantidad teórica de TTIP necesaria para obtener un recubrimiento de aproximadamente 20 nm de espesor (ver punto 5.4.3.2. de la sección experimental). La Figura 49 muestra dos imágenes representativas de los fotocatalizadores sintetizados.

A)



SiO₂@TiO₂

B)



GW@TiO₂

Figura 49. Imágenes representativas de los fotocatalizadores (A) SiO₂@TiO₂ y (B) GW@TiO₂.

La Figura 50A muestra las imágenes representativas de TEM de las partículas de SiO₂ y el fotocatalizador SiO₂@TiO₂. Las partículas de SiO₂ presentan una superficie lisa con un diámetro promedio de 575 ± 16 nm, que crece hasta 616 ± 20 nm tras el recubrimiento con TiO₂. Además, la Figura 50B revela que la corteza de TiO₂ está compuesta por nanocristales de TiO₂ dispersos de manera homogénea y aleatoria en toda la superficie de SiO₂, creando una estructura tipo rompeolas. Una imagen ampliada de los cristales que forman la corteza fotocatalítica respalda su cristalinidad (Figura 50C). En este contexto, se encontró una distancia interplanar de 0.370 nm, correspondiente al plano cristalino (101) de la anatasa pura (JCPDS# 21-1272) [205]. Además, el análisis mediante FESEM del fotocatalizador SiO₂@TiO₂ (Figura 50D) demostró que la rugosidad de la corteza de TiO₂ de todas las esferas del fotocatalizador era similar.

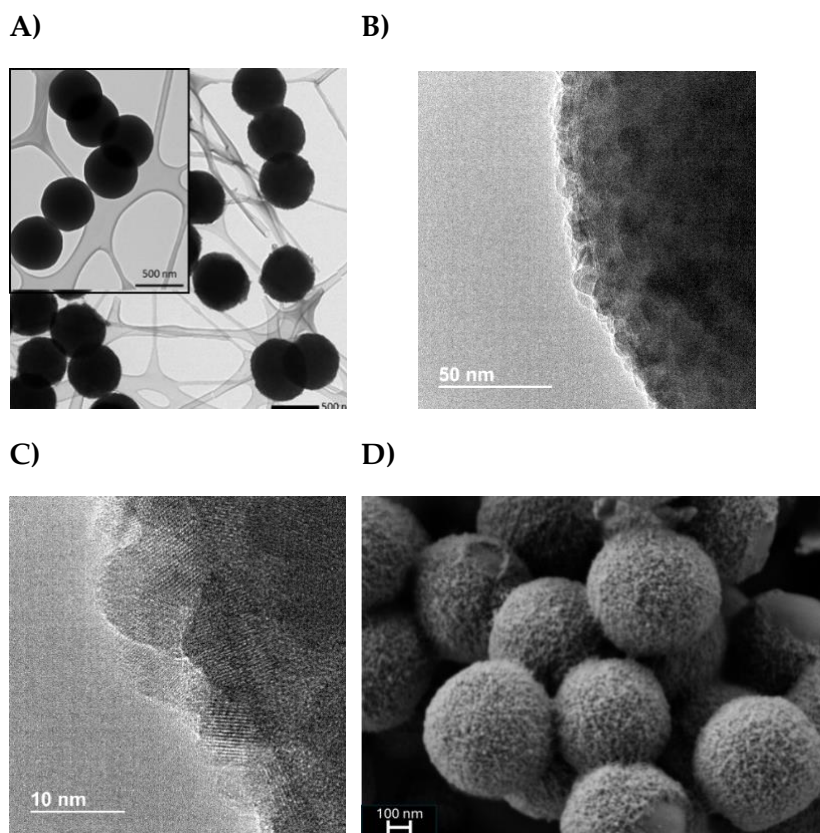


Figura 50. Imágenes de microscopía electrónica del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$; (A) Imagen general del fotocatalizador. La imagen insertada es de las esferas de SiO_2 ; (B) Imagen en la que se aprecia la organización de los cristales de TiO_2 en la corteza fotocatalítica y (C) detalles de la estructura cristalina; (D) Imagen de FESEM del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Las imágenes obtenidas en los estudios de FESEM realizados para las fibras $\text{GW}@\text{TiO}_2$ (Figura 51), revelaron que se produce una textura superficial similar en todas las fibras de GW tras su recubrimiento con TiO_2 . Así, una imagen detallada de la superficie de $\text{GW}@\text{TiO}_2$ mostró la eficaz y texturizada corteza de las fibras $\text{GW}@\text{TiO}_2$ (Figura 51B). En este contexto, al analizar el fotocatalizador $\text{GW}@\text{TiO}_2$ bajo el detector ESB (Energy Selective Backscattered), se pudieron distinguir fácilmente las diferencias entre los elementos que componen el fotocatalizador (ver Figura

51C). Por lo tanto, la materia brillante que rodea cada fibra de GW representa la corteza de TiO_2 , mientras que el material oscuro es el soporte de GW. Este hecho también respalda el eficiente recubrimiento de TiO_2 sobre el soporte de GW.

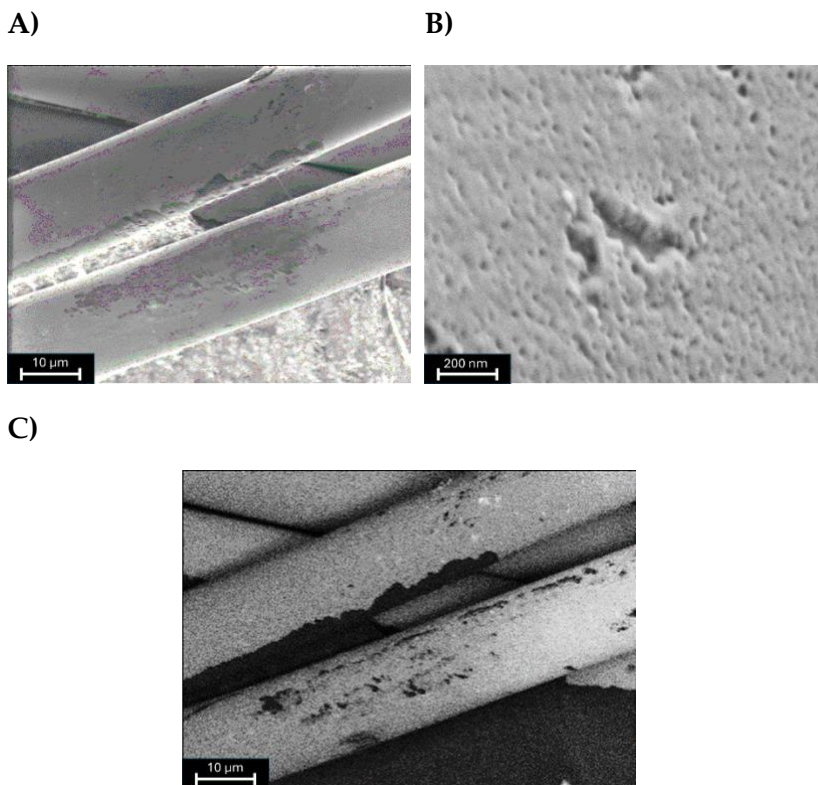


Figura 51. Imágenes de FESEM del fotocatalizador GW@TiO_2 tomadas por el detector (A) *in lens* y (B) ESB. Detalle de la corteza fotocatalítica de TiO_2 sobre la GW.

A partir de estas imágenes de FESEM, se determinó que el grosor de la corteza de TiO_2 era de aprox. 20 nm el fotocatalizador GW@TiO_2 . De hecho, la cantidad de precursor de titanio utilizado en la síntesis de ambos fotocatalizadores se calculó para generar un grosor de corteza de TiO_2 de aprox. 20 nm. Para ello, la cantidad de TTIP utilizada para obtener dicho grosor específico se estimó en base a suposiciones geométricas para

ambos soportes, tal y como se detalla en el apartado 5.4.3 de la sección experimental. Además, basándose en estos resultados y en línea con la literatura existente [203], se aproximó que el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ contenía aprox. un 29% de TiO_2 , mientras que el $\text{GW}@\text{TiO}_2$ contenía aprox. un 0.5% de TiO_2 , todos ellos en peso.

La superficie específica BET estimada (Figura 52) fue de un $29.4 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ para el $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y de $0.86 \pm 0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ para el fotocatalizador $\text{GW}@\text{TiO}_2$. Ambas áreas fueron considerablemente mayores las de sus respectivos soportes: $4.76 \text{ m}^2/\text{g}$, estimada para las microesferas de sílice (ver sección 5.4.3.1) y $0.73 \pm 0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ determinada experimentalmente para la GW. Estos incrementos se pueden correlacionar con el recubrimiento de nanocristales de TiO_2 sobre las microesferas de sílice y la GW, lo que confiere una textura rugosa a los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$ (ver Figura 50). Por lo tanto, aunque las estimaciones teóricas predijeron que las áreas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$ (aproximadamente $3.88 \text{ m}^2/\text{g}$ y menos de $0.19 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente) serían más pequeñas que las de sus soportes de sílice (consulte detalles en los subapartados 5.4.3.3. y 5.4.3.4. de la sección experimental), experimentalmente ocurrió lo contrario.

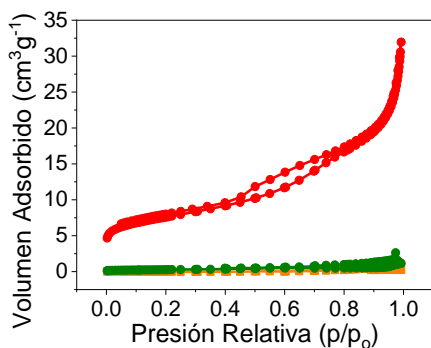


Figura 52. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para $SiO_2@TiO_2$ (rojo), $GW@TiO_2$ (verde) y GW (naranja).

La caracterización de estos materiales siguió con el estudio de sus propiedades ópticas mediante la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa. Así, la espectroscopía de reflectancia difusa se representó mediante la función de Kubelka-Munk en función de la longitud de onda [214], tal como se muestra en la Figura 53.

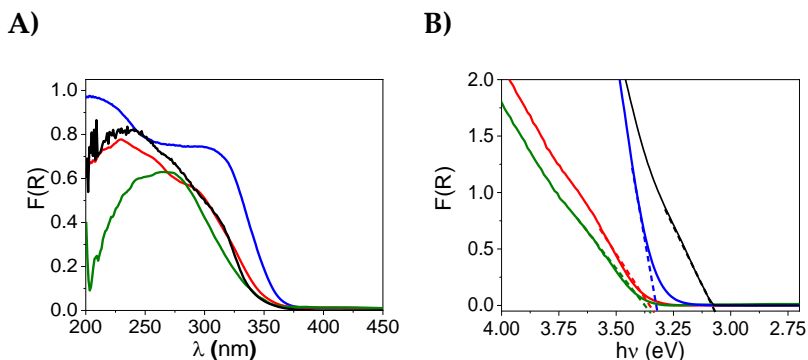


Figura 53. Espectros de reflectancia difusa (A) y espectros de reflectancia difusa transformados para los fotocatalizadores: TiO_2 no soportado (línea azul), $SiO_2@TiO_2$ (línea roja), $GW@TiO_2$ (línea verde) y TiO_2 -P25 (línea negra).

Los fotocatalizadores $SiO_2@TiO_2$ y $GW@TiO_2$ mostraron una banda de absorción amplia que abarca desde 200 nm hasta 380 nm, similar a la de TiO_2 sin soporte, que se sintetizó bajo las mismas condiciones de hidrólisis de TTIP sin la presencia de los

materiales de sílice. El ligero desplazamiento al azul en el espectro de absorción de los fotocatalizadores de TiO_2 soportados se puede atribuir a las diferentes capacidades de dispersión de la luz de los soportes, como se ha descrito anteriormente para materiales similares [174]. Además, se determinó un valor de banda prohibida similar (3.32 eV) para TiO_2 sin soporte, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$ a partir de sus espectros de reflectancia difusa de Kubelka-Munk transformados, ligeramente superior al encontrado para el TiO_2 -P25 comercial (Figura 53B).

Se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman para $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$ utilizando TiO_2 sin soportar como referencia. Los resultados confirmaron la fase cristalina anatasa para el TiO_2 en el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Como se muestra en la Figura 54A, el difractograma de rayos X obtenido para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fue análogo a los difractogramas del capítulo anterior. Además, el tamaño del cristal de anatasa, determinado mediante el FWHM del pico a $2\theta = 25^\circ$ y la ecuación de Scherrer (ver Capítulo 4), obtenido fue de aproximadamente 11 nm. Este tamaño de cristal también se obtuvo para el TiO_2 no soportado. Del mismo modo que el estudio de XRD, la espectroscopía Raman mostró resultados análogos a los obtenidos en el capítulo anterior para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 54B).

Desafortunadamente, no se obtuvieron resultados concluyentes del estudio de XRD y Raman para el $\text{GW}@\text{TiO}_2$, probablemente debido a que la relación de masa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ está por debajo de la sensibilidad de los equipos, lo que evita la detección del TiO_2 sobre el soporte de malla. Sin embargo, dado que el compuesto $\text{GW}@\text{TiO}_2$ ha seguido el mismo procedimiento de calcinación que el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, podemos asumir con

seguridad que el TiO_2 se encontraba en la fase cristalina de anatasa en el GW@TiO_2 .

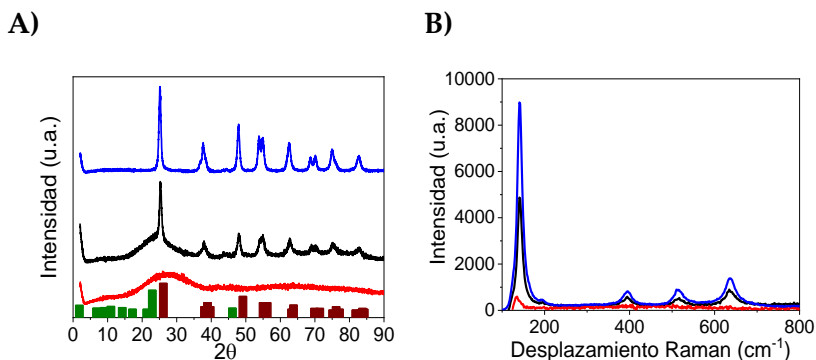


Figura 54. (A) Difractograma de rayos X y (B) espectro Raman para GW@TiO_2 (línea roja), $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ (línea negra) y TiO_2 sin soporte (línea azul). Las barras verdes y marrones representan las señales teóricas para la sílice (JCPDS# 46-1045) y la fase de anatasa del TiO_2 (JCPDS# 21-1272), respectivamente.

5.2.2. Eliminación fotocatalítica del sulfametoxazol (SMX)

Los estudios de degradación fotocatalítica del SMX se llevaron a cabo por la Dra. Alba Hernández-Zanoletty y se encuentran expuestos en su Tesis Doctoral. Por esta razón, a continuación, se presenta un breve resumen de los resultados obtenidos para los dos fotocatalizadores desarrollados.

En primer lugar, cada fotocatalizador se lavó con agua pura para eliminar cualquier contaminación residual de la fase de preparación. En segundo lugar, se evaluó la concentración óptima de cada fotocatalizador para la eliminación de una disolución de SMX (4×10^{-6} M) en agua destilada. Los resultados quedan expuestos en la Tabla 5. A continuación, se evaluó la capacidad de mineralización de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ y GW@TiO_2 (0.5 g L^{-1} y 1 g L^{-1} , respectivamente) de una

disolución de SMX (1×10^{-4} M) en agua destilada. El seguimiento de la capacidad de mineralización se llevó a cabo midiendo el carbono orgánico disuelto (DOC, siglas en inglés). Cuando se utilizó el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, la tasa de mineralización fue del 66%, mayor que la obtenida por el fotocatalizador $\text{GW}@\text{TiO}_2$ (11% después de 360 minutos). La mineralización del SMX también se estudió con el $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (0.2 g L^{-1}) en suspensión como fotocatalizador comercial de referencia, el cual logró un 80% de mineralización del SMX tras 240 min de irradiación. El proceso de mineralización fue considerablemente más lento cuando se utilizó un fotocatalizador soportado, lo que indica la importancia de considerar que la oxidación parcial de los contaminantes objetivos podría dar lugar a la formación de productos de transformación (TPs). Todas las irradiaciones se llevaron a cabo mediante un simulador solar con 30 W m^{-2} de potencia.

Tabla 5. Capacidad de mineralización de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{GW}@\text{TiO}_2$ y fotólisis.

Fotocatalizador (g L^{-1})	k (min^{-1})	R^2
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$		
1	0.131 ± 0.011	0.964
0.5	0.176 ± 0.005	0.996
0.2	0.133 ± 0.009	0.974
$\text{GW}@\text{TiO}_2$		
1	0.0120 ± 0.0002	0.998
0.5	0.0060 ± 0.0002	0.993
0.2	0.00080 ± 0.00008	0.932
Fotólisis	0.0030 ± 0.0002	0.974

Finalmente, se evaluó la eliminación del SMX (4×10^{-6} M) en presencia y ausencia del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (0.5 g L^{-1}) en una matriz simulada de aguas residuales urbanas. El tratamiento fotocatalítico heterogéneo con $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostró una eliminación del 51% de SMX en aguas residuales urbanas (SUWW, siglas en inglés) después de 120 minutos de irradiación. El diferente comportamiento obtenido en SUWW en comparación con agua destilada (>98% en 25 minutos) debe atribuirse a la presencia de materia orgánica y un mayor contenido iónico que compite e interfiere en la oxidación del contaminante objetivo por los radicales hidroxilo generados. Los resultados de las constantes cinéticas de degradación quedan expuestos en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes cinéticas de eliminación de SMX en agua destilada (DW) y en la matriz simulada de aguas residuales urbanas (SUWW) para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, en comparación con la fotólisis de SMX en el efluente de SUWW.

	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Fotólisis (SUWW)	0.00050 ± 0.00009	0.797
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (DW)	0.176 ± 0.005	0.996
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (SUWW)	0.0050 ± 0.0002	0.983

5.3. Conclusiones

Se han sintetizado dos fotocatalizadores basados en TiO_2 soportados sobre materiales de SiO_2 : $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{GW}@\text{TiO}_2$. Ambos fotocatalizadores se han probado en la fotodegradación de SMX, un contaminante emergente de referencia. El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (0.5 g L^{-1}) mostró la mejor eficiencia en la eliminación de SMX, con una tasa de eliminación superior al 98% en tan solo 25 minutos, en agua destilada y bajo radiación solar simulada. Además, se ha demostrado con éxito su capacidad de mineralización. Por otro lado, el fotocatalizador $\text{GW}@\text{TiO}_2$ no presentó resultados satisfactorios en estas pruebas.

Finalmente, se llevaron a cabo pruebas de eficiencia fotocatalítica en presencia de una matriz simulada de aguas residuales urbanas (SUWW), que también mostraron resultados prometedores. En conjunto, los resultados presentados en este capítulo representan un primer paso hacia la posible aplicación de un fotocatalizador soportado ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) como parte de un tratamiento cuaternario para la eliminación de microcontaminantes en matrices SUWW. Sin embargo, se requieren estudios adicionales a escala piloto en condiciones operativas reales para una evaluación completa de su rendimiento en comparación con otros fotocatalizadores disponibles y/o tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas para aplicaciones similares.

5.4. Experimental

5.4.1. Síntesis del fotocatalizador SiO₂@TiO₂.

El procedimiento sintético seguido para la síntesis del fotocatalizador SiO₂@TiO₂, se encuentra detallado en la sección 4.4.1. del Capítulo 4. Sin embargo, se realizaron las siguientes modificaciones:

- La síntesis de las esferas de SiO₂ se llevó a cabo a 15 °C durante las dos primeras horas de reacción.
- Se escaló la reacción de síntesis de la corteza de TiO₂ para una cantidad de 10 g de esferas de SiO₂ y el caudal del flujo de aire humidificado fue de 1.5 L min⁻¹.

5.4.2. Síntesis del fotocatalizador GW@TiO₂.

La síntesis del fotocatalizador GW@TiO₂ se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

En primer lugar, la lana de vidrio (GW, 30 g) con fibras de aproximadamente 8 μm de diámetro, se agitó suavemente en HCl 6 M (1000 mL) durante 12 horas. Luego, la lana de vidrio se enjuagó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 6, antes de sumergirla en NH₄OH 1 M (500 mL), y posteriormente se enjuagó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 10. Finalmente, la lana de vidrio se lavó con EtOH (3x250 mL) y luego se secó a 100 °C durante 24 horas.

En segundo lugar, se suspendió la lana de vidrio lavada (25.4 g) en EtOH (1000 mL) y se calentó a 75 °C antes de agregar una disolución de TTIP al 97% (0.9 mL) en 2-propanol al 99.5% (16 mL) bajo agitación vigorosa. Después de mantener la mezcla 2 horas a 75 °C, la reacción se llevó a cabo durante 20 horas

adicionales a esta temperatura bajo un flujo de aire de 1.5 L min^{-1} previamente humidificado. A continuación, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se lavó el GW@TiO_2 con EtOH ($3 \times 150 \text{ mL}$) y agua ($3 \times 150 \text{ mL}$), se secó a vacío y luego se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

5.4.3. Cálculos teóricos.

5.4.3.1. Estimación teórica para la síntesis de la corteza de TiO_2 en el fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$.

Para estimar el TTIP necesario con el objetivo de obtener un espesor de capa de TiO_2 de aprox. 20 nm , se asumió que las partículas de SiO_2 sintetizadas eran esferas geoméricamente perfectas, como se puede ver en la Figura 55.

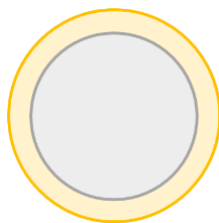


Figura 55. Suposición de la forma geométrica de las esferas de $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$.

Diámetro teórico de una esfera de SiO_2 575 nm

Diámetro teórico de una esfera de $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ 615 nm

Para una partícula:

$$\text{Volumen de una esfera: } V_S = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

$$V_{\text{SiO}_2} = 9.95 \times 10^{-20} \text{ m}^3 / \text{SiO}_2 \text{ esfera}$$

$$V_{\text{SiO}_2\text{@TiO}_2} = 1.22 \times 10^{-19} \text{ m}^3 / \text{SiO}_2\text{@TiO}_2 \text{ esfera}$$

El volumen de la corteza de TiO_2 sobre la SiO_2 es:

$$V_{\text{TiO}_2} = V_{\text{SiO}_2@\text{TiO}_2} - V_{\text{SiO}_2} = 2.25 \times 10^{-20} \text{ m}^3/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera}$$

Después, con la densidad del TiO_2 en fase anatasa ($d_{\text{TiO}_2} = 3.90 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$)[243] determinamos la masa de TiO_2 correspondiente al volumen calculado:

$$\begin{aligned} m_{\text{TiO}_2} &= V_{\text{TiO}_2} \times d_{\text{TiO}_2} = 2.25 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \times 3.90 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \\ &= 8.78 \times 10^{-14} \text{ g de TiO}_2/\text{esfera} \end{aligned}$$

Con la densidad del SiO_2 ($d_{\text{SiO}_2} = 2.2 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$)[244] calculamos el número de esferas por gramo de SiO_2 :

$$\begin{aligned} d_{\text{SiO}_2} &= \frac{m_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{SiO}_2}} \\ V_{\text{SiO}_2} &= \frac{m_{\text{SiO}_2}}{d_{\text{SiO}_2}} = \frac{1 \text{ g}}{2.2 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} \\ \text{Number of SiO}_2 \text{ spheres g}^{-1} &= \frac{V_{1 \text{ g de SiO}_2}}{V_1 \text{ esferas de SiO}_2} \\ &= 4.57 \times 10^{12} \text{ SiO}_2 \text{ esferas g}^{-1} \end{aligned}$$

Seguidamente, calculamos los moles de TiO_2 para obtener la corteza de un grosor aproximado de 20 nm. Este valor nos permitirá, a su vez, calcular la cantidad de TTIP que deberemos usar.

$$\begin{aligned} \text{moles}_{\text{TiO}_2} &= 8.78 \times 10^{-14} \text{ g de TiO}_2/\text{esfera} \\ &\times 4.57 \times 10^{12} \text{ SiO}_2 \text{ esferas} \times \frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{79.86 \text{ g de TiO}_2} \\ &= 5.02 \times 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{TTIP} &= 5.02 \times 10^{-3} \text{ mol de TiO}_2 \times \frac{1 \text{ mol TTIP}}{1 \text{ mol TiO}_2} \\
 &\times \frac{284.2 \text{ g de TTIP}}{1 \text{ mol TTIP}} \times \frac{1 \text{ mL TTIP}}{0.937 \text{ g TTIP}} \\
 &= 1.52 \text{ mL de TTIP}
 \end{aligned}$$

Como las estimaciones teóricas no consideraban los espacios vacíos entre los cristales, utilizamos 2/3 del valor determinado; se empleó 1 mL de TTIP por gramo en la síntesis del fotocatalizador SiO₂@TiO₂.

5.4.3.2. Estimación teórica para la síntesis de la corteza de TiO₂ en el fotocatalizador GW@TiO₂.

Se estimó la cantidad de TTIP necesaria para obtener una capa de TiO₂ de aproximadamente 20 nm de espesor sobre la GW, asumiendo que la GW es un cilindro geoméricamente perfecto. Los cálculos siguientes se refieren a 1 g de GW de cuarzo que presenta un diámetro de 8 μm (según las especificaciones del proveedor).

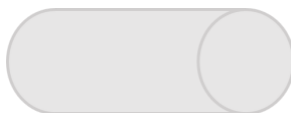


Figura 56. Suposición de la forma geométrica de la GW como un cilindro perfecto.

Por lo tanto, calculamos el volumen correspondiente a 1 g de GW para luego calcular su superficie (nota: asumimos que 1 g de GW está hecho de una sola fibra cilíndrica y los dos extremos del cilindro no se han incluido para el cálculo de la superficie; como la GW se compone de cuarzo, la densidad de SiO₂ utilizado en los siguientes cálculos es $d_{SiO_2} = 2.65 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$) [245].

$$V_{GW} = \frac{1 \text{ g}}{2.65 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}} = 3.78 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$\text{Volumen del cilindro: } V = h\pi r^2$$

$$h_{GW} = \frac{4.54 \times 10^{-7} m^3}{\pi \times (10 \times 10^{-6})^2 m^2} = 7520 m$$

$$\text{Superficie del cilindro: } S = 2\pi rh$$

$$S_{GW} = 2\pi \times 4 \times 10^{-6} m \times 7559.9 m = 0.19 m^2$$

Ahora, considerando la superficie calculada para el GW, calculamos el volumen de TiO₂ necesario para lograr un espesor de 20 nm.

$$V_{TiO_2} = S \times h_{TiO_2} = 0.19 m^2 \times 20 \times 10^{-9} m = 3.80 \times 10^{-9} m^3$$

Finalmente, con este valor podemos calcular los moles de TiO₂ necesarios para obtener el incremento de espesor deseado y el volumen de TTIP necesario para lograr este objetivo (por g de GW).

$$\begin{aligned} m_{TiO_2} &= V_{TiO_2} \times d_{TiO_2} = 3.80 \times 10^{-9} m^3 \times 3.90 \times 10^6 g m^{-3} \\ &= 1.48 \times 10^{-2} g \text{ de } TiO_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} moles_{TiO_2} &= 1.48 \times 10^{-2} g \text{ de } TiO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } TiO_2}{79.86 g \text{ de } TiO_2} \\ &= 1.85 \times 10^{-4} \text{ moles de } TiO_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} moles_{TTIP} &= 1.85 \times 10^{-4} \text{ mol } TiO_2 \times \frac{1 \text{ mol TTIP}}{1 \text{ mol } TiO_2} \\ &\quad \times \frac{284.2 g \text{ de TTIP}}{1 \text{ mol TTIP}} \times \frac{1 \text{ mL TTIP}}{0.937 g \text{ TTIP}} \\ &= 0.056 \text{ mL de TTIP} \end{aligned}$$

Tal y como hemos explicado en el punto 5.4.3.1., solo se necesitan 2/3 del valor teórico determinado para conseguir el espesor de corteza de TiO₂ deseado [203]. Esto se debe a que en los cálculos solo se ha tenido en cuenta un único cilindro y, además, se han

excluido las circunferencias que forman los extremos de éste. Asumimos que debe haber un gran número de cilindros en la GW, por lo tanto, el volumen de TTIP utilizado en la síntesis del fotocatalizador GW@TiO₂ fue de 0.04 mL por gramo de GW.

5.4.3.3. Estimación teórica del área del fotocatalizador SiO₂@TiO₂ y las esferas de SiO₂.

De acuerdo con los datos experimentales, el diámetro medio para las esferas de SiO₂ y el fotocatalizador SiO₂@TiO₂ fue de 575 ± 16 nm y 616 ± 20 nm, respectivamente.

El volumen de la corteza de TiO₂ alrededor de los núcleos de SiO₂ es de:

$$V_{TiO_2} = V_{SiO_2-TiO_2} - V_{SiO_2} = \frac{4}{3} \times \pi \times (r_{SiO_2-TiO_2}^3 - r_{SiO_2}^3)$$

$$\begin{aligned} V_{TiO_2} &= V_{SiO_2-TiO_2} - V_{SiO_2} \\ &= 2.28 \\ &\quad \times 10^{-20} m^3 \text{ por microesfera de } SiO_2@TiO_2^{-1} \end{aligned}$$

A continuación, determinamos la masa de TiO₂ en una única microesfera mediante el volumen calculado y la densidad del TiO₂ en fase anatasa.

$$\begin{aligned} m_{TiO_2} &= V_{TiO_2} \times d_{TiO_2} \\ &= 2.28 \times 10^{-20} m^3 \times 3.90 \times 10^6 g TiO_2 m^{-3} = \\ &8.89 \times 10^{-14} g TiO_2 \text{ por microesfera de } SiO_2@TiO_2^{-1} \end{aligned}$$

Repetimos este mismo procedimiento para calcular la masa de un único núcleo de SiO₂:

$$m_{SiO_2} = 2.18 \times 10^{-13} g SiO_2 \text{ núcleo}^{-1}$$

Por lo que la masa final de una única microesfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ es:

$$\begin{aligned} m_{\text{SiO}_2\text{-TiO}_2} &= m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{TiO}_2} \\ &= 3.07 \times 10^{-13} \text{ g por microesfera de SiO}_2@\text{TiO}_2^{-1} \end{aligned}$$

Así, el área de una única microesfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ es:

$$\begin{aligned} \text{Superficie de una esfera: } S_{\text{microesfera}} &= 4 \times \pi \times r^2 \\ 1.19 \times 10^{-12} \text{ g por microesfera de SiO}_2@\text{TiO}_2^{-1} \end{aligned}$$

Finalmente, el área por unidad de masa de una microesfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ es de:

$$\begin{aligned} A &= \frac{S_{\text{microesfera}}}{m_{\text{SiO}_2\text{-TiO}_2}} \\ &= \frac{1.19 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ por microesfera de SiO}_2@\text{TiO}_2^{-1}}{3.07 \times 10^{-13} \text{ g por microesfera de SiO}_2@\text{TiO}_2^{-1}} \\ &= 3.88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

Del mismo modo, el área para una microesfera de SiO_2 es de:

$$\begin{aligned} A &= \frac{S_{\text{microesfera}}}{m_{\text{SiO}_2}} = \frac{1.04 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ por microesfera de SiO}_2^{-1}}{2.18 \times 10^{-13} \text{ g por microesfera de SiO}_2^{-1}} \\ &= 4.76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

Capítulo 6

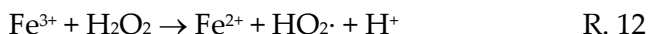
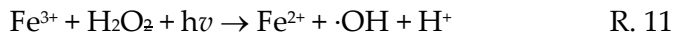
Diseño, síntesis y estudio de un nuevo fotocatalizador magnético $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ para procesos de fotooxidación a pH 7

6.1. Introducción

A pesar de las notables ventajas que presenta el TiO_2 como fotocatalizador, algunas barreras técnicas impiden su aplicación práctica. En primer lugar, el *band gap* que muestra el TiO_2 (3.2 V frente a NHE a pH 7) limita a la región UV el espectro de fotones que pueden crear un par electrón-hueco ($e^- - h^+$) para participar en las reacciones de reducción-oxidación, lo que corresponde únicamente al 4% de la energía solar incidente [246]. En segundo lugar, el proceso de recombinación del par $e^- - h^+$ restringe en gran medida la actividad fotocatalítica del TiO_2 . De hecho, este proceso es comúnmente facilitado por la acumulación de electrones en la banda de conducción (CB) del TiO_2 cuando el proceso de reducción de oxígeno y la oxidación de moléculas de H_2O no avanza simultáneamente, así como por la presencia de impurezas o defectos estructurales [91,97]. En tercer lugar, la difícil recuperación del TiO_2 nanométrico, ya que el pequeño tamaño de este material conlleva su difícil recuperación del medio de reacción, impidiendo así su aplicación generalizada debido al alto coste asociado a la separación del fotocatalizador después de su uso. De hecho, esto hace que la reutilización del TiO_2 sea problemática y, consecuentemente, conduce a la liberación no controlada del fotocatalizador nanométrico al medio ambiente [247–249].

Como una alternativa viable al óxido de titanio, la reacción de foto-Fenton es ampliamente conocida por su capacidad de generar radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la interacción del H_2O_2 con iones de Fe^{2+} , tal y como explicamos en el Capítulo 1 (ver Reacción 4). El efecto positivo que sufren estos sistemas al ser irradiados se debe a la fotorreducción de los iones de Fe^{3+} (Reacción 11), regenerando el Fe^{2+} oxidado y permitiendo volver a empezar el ciclo catalítico.[250] La regeneración de los iones Fe^{2+} también puede producirse en ausencia de luz y exceso de H_2O_2 (ver

Reacción 12), dando lugar al mecanismo tradicional de la reacción de Fenton [251].



Sin embargo, los dos aspectos claves que determinan la baja aplicabilidad de esta reacción en el tratamiento de aguas a gran escala son: el pH y el medio homogéneo. Así, los iones de hierro deben estar disueltos en el medio de reacción para una interacción óptima con el H_2O_2 y, para ello, el proceso foto-Fenton necesariamente debe llevarse a cabo a pH ácido [70]. En medios alcalinos, los iones de Fe^{3+} precipitan como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, afectando directamente a la disponibilidad de iones Fe^{3+} disueltos para llevar a cabo el ciclo fotocatalítico [252]. Además, se debe resaltar la gran dificultad para separar los iones metálicos disueltos en el medio de reacción una vez se ha terminado el ciclo fotocatalítico.

En este campo de estudio, la magnetita (Fe_3O_4) se considera un catalizador heterogéneo prometedor para el tratamiento de aguas ya que permite llevar a cabo la reacción de foto-Fenton en un rango de pHs comprendido entre 3 y 6, así como su fácil recuperación del medio de reacción y presenta un bajo coste económico [253,254]. Además, la estructura específica del Fe_3O_4 puede acomodar tanto iones de Fe(II) como Fe(III) en su posición octaédrica, lo que facilita la activación del H_2O_2 para generar radicales $\cdot\text{OH}$ sin experimentar cambios en su estructura [255]. Estas características han dado lugar a un aumento del interés sobre el Fe_3O_4 , impulsando la realización de diversos estudios centrados en su aplicación para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante reacciones tipo Fenton y foto-Fenton [256–

260]. Sin embargo, el Fe_3O_4 todavía presenta una baja actividad en la foto-Fenton debido a las dificultades en la conversión de Fe(III) a Fe(II) al excitarse con luz visible y a la facilidad de agregación de las partículas de Fe_3O_4 , lo que limita la eficiencia del proceso foto-Fenton en aplicaciones prácticas [261,262].

La combinación de nanopartículas de Fe_3O_4 con fotocatalizadores inorgánicos ha sido estudiada como una opción adecuada para mejorar de manera efectiva el ciclo de Fe(III) a Fe(II) , y así prevenir la agregación de las propias nanopartículas de Fe_3O_4 [263]. Cabe destacar que dicha combinación conduce a la aparición de estados energéticos adicionales en el band gap del semiconductor utilizado como fotocatalizador inorgánico y, en consecuencia, a un aumento de la capacidad de captación de luz [264]. Asimismo, la presencia de los iones Fe^{+3} favorece los ciclos fotocatalíticos de los fotocatalizadores inorgánicos ya que actúan como trampas para los electrones fotogenerados, disminuyendo los procesos de recombinación del par e^-h^+ en el semiconductor [265]. Finalmente, las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 , junto con la tecnología núcleo@corteza, ofrecen una mejora técnica en cuanto a la separación eficiente de los fotocatalizadores inorgánicos del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético adecuado [168,266].

En este sentido, la Fe_3O_4 ha sido ampliamente utilizada como núcleo en fotocatalizadores tipo núcleo@ TiO_2 [267–270]. Sin embargo, los composites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ muestran varias limitaciones que afectan en gran medida a su eficiencia fotocatalítica. En primer lugar, los métodos de síntesis suelen implicar un tratamiento a alta temperatura para la cristalización selectiva del TiO_2 en la fase fotoactiva anatasa que, al aplicarlo en materiales $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, transforma la Fe_3O_4 rápidamente en la fase antiferromagnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [271]. Además, la posible

formación de una mezcla de hierro/TiO₂ (pseudobrookita, Fe₂TiO₅) mediante la difusión de iones de Fe en la corteza de titanio después del tratamiento térmico, conduce a una disminución de la fotoactividad del composite [272,273]. En segundo lugar, tras la separación fotoinducida de cargas, el hueco y el electrón fotogenerados pueden difundir hacia el núcleo de Fe₃O₄. Por lo tanto, las especies reductoras u oxidantes presentes en la disolución tienen una mayor dificultad en acceder a los portadores de carga fotogenerados, lo que resulta en una menor fotoactividad [274].

Recientemente, los compuestos de Fe₃O₄@TiO₂ han sido recubiertos con grafeno o derivados del carbono debido a sus propiedades de aceptación y transporte de electrones, las cuales disminuyen el proceso de transferencia de electrones hacia el núcleo de hierro y proporcionan una plataforma eficiente para la adsorción de compuestos orgánicos [275,276]. Sin embargo, estas estrategias aumentan la materia orgánica presente en el medio de reacción, disminuyendo drásticamente la eficiencia de mineralización de los fotocatalizadores [277].

En cambio, la incorporación de Fe₃O₄ a óxido de wolframio (VI) (WO₃), un semiconductor con características similares en términos de band gap y posición de bandas de conducción y valencia al TiO₂ [257], para formar un material tipo núcleo@corteza SiO₂@WO₃@Fe₃O₄, conlleva una mejora en las propiedades fotocatalíticas. Además, la incorporación de H₂O₂ al medio de reacción potenció la generación de radicales ·OH y aumentó la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos [278].

Por otro lado, el PMS y el PDS surgen como alternativas eficientes al uso de H₂O₂ en procesos tipo Fenton y foto-Fenton, especialmente cuando se emplean junto con Fe₃O₄. Esta combinación ofrece nuevas oportunidades de investigación para

la degradación de contaminantes orgánicos en medio heterogéneo [279,280].

Con estos antecedentes, el objetivo del presente capítulo fue la síntesis y el estudio de un nuevo fotocatalizador tipo núcleo@corteza decorado con nanopartículas de Fe_3O_4 para la remediación de aguas residuales mediante el proceso foto-Fenton en medio heterogéneo. Posteriormente, su potencial fotocatalítico se evaluó mediante la degradación del derivado fenólico orto-fenilfenol (OPP) como contaminante modelo caracterizado por sus propiedades disruptivas del sistema endocrino, así como su presencia prolongada en el ambiente acuático [281]. De hecho, estudios recientes han descubierto que el OPP se ha convertido en un contaminante común en aguas ambientales en todo el mundo. Por ejemplo, el OPP se ha detectado en muestras de agua del Delta del Río Perla en el sur de China (con concentraciones que van desde 8 hasta 2506 ng L^{-1}), en ríos de España (a 2.8 ng L^{-1}), en la laguna de Aveiro en Portugal (con concentraciones entre 1.9 y 110 ng L^{-1}) y en el río Buregreg en Marruecos (a 31–178 ng L^{-1}) [282–286].

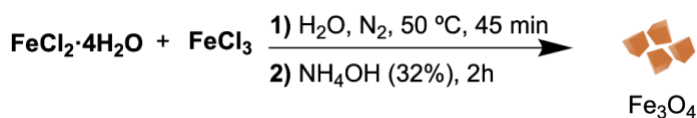
6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Síntesis y caracterización del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

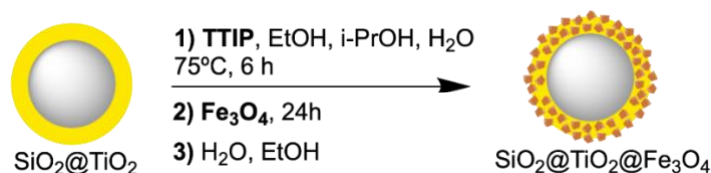
El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se sintetizó tomando como punto de partida la síntesis descrita en el capítulo anterior para el fotocatalizador de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Después se unieron covalentemente nanocristales de Fe_3O_4 sobre la corteza de TiO_2 con el objetivo de evaluar el posible efecto sinérgico entre el TiO_2 y el Fe_3O_4 en el proceso foto-redox de degradación de contaminantes orgánicos.

El procedimiento sintético se describe en el Esquema 5. Se sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 siguiendo el método de coprecipitación química en atmósfera anaeróbica durante 2 horas, ver Esquema 5A [287]. A continuación, las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fueron sometidas a un proceso adicional de recubrimiento con TTIP por un tiempo reducido (6 horas), el cual fue seguido por el proceso de decoración con los nanocristales de Fe_3O_4 durante 24 horas adicionales (Esquema 5B)

A)



B)



Esquema 5. Síntesis del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tras su síntesis, el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue sometido a una extensa caracterización para determinar sus características composicionales y estructurales. En primer lugar, el contenido de titanio y hierro se analizó mediante ICP-OES. Así, se encontró que el contenido en Ti (p/p) fue de 16.5 % para el material $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, mientras que el contenido de Fe fue del 4.3 %.

También se estudió la morfología y la estructura del material sintetizado mediante las técnicas de TEM y FESEM, y se comparó con la de su predecesor $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. La Figura 57 muestra las imágenes representativas de los estudios de TEM y la distribución de tamaño de los materiales sintetizados. Las nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 muestran una morfología

típica de cristales lisos y un tamaño promedio de 9 ± 2 nm (Figura 57A). La medida del tamaño promedio de los núcleos de SiO_2 resultó en un valor de 376 ± 20 nm, inferior al obtenido en el Capítulo 4 bajo condiciones de reacción similares. Es relevante destacar que el tamaño de las esferas de SiO_2 , generadas mediante el método de Stöber, exhibe una clara dependencia de la concentración de NH_4OH [154]. En este caso, la concentración de H_2O en la disolución acuosa de NH_4OH utilizada para sintetizar las esferas de SiO_2 fue superior al 68%, lo que resultó en la reducción del tamaño final de las esferas sintetizadas. Tras la formación de la corteza de TiO_2 , el diámetro promedio calculado para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fue de 477 ± 21 nm, logrando así una corteza de TiO_2 con un espesor de 50 nm. Tras el segundo recubrimiento con TTIP y decoración con Fe_3O_4 , la corteza del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 57B) aumentó en 20 nm, obteniendo un diámetro promedio de 517 ± 14 nm para el nuevo fotocatalizador de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, ver Figura 57C. La forma esférica se mantuvo en todo momento.

La Figura 58 muestra las imágenes representativas del estudio de la morfología de los materiales obtenidas mediante FESEM. La Figura 58A muestra la elevada tendencia a aglomerarse de los nanocristales de Fe_3O_4 debido a sus propiedades magnéticas. Además, dichas propiedades impiden la correcta visualización de la superficie de los nanocristales ya que alteran la movilidad y trayectoria de los electrones emitidos por el FESEM. La rugosidad de la corteza de TiO_2 en el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 58B) se incrementó tras el proceso de decoración con Fe_3O_4 (Figura 58C).

El mapa de distribución elemental de rayos X por dispersión de energía (EDS) (Figura 59) estableció que los elementos Ti y Fe se distribuyeron uniformemente por toda la corteza del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

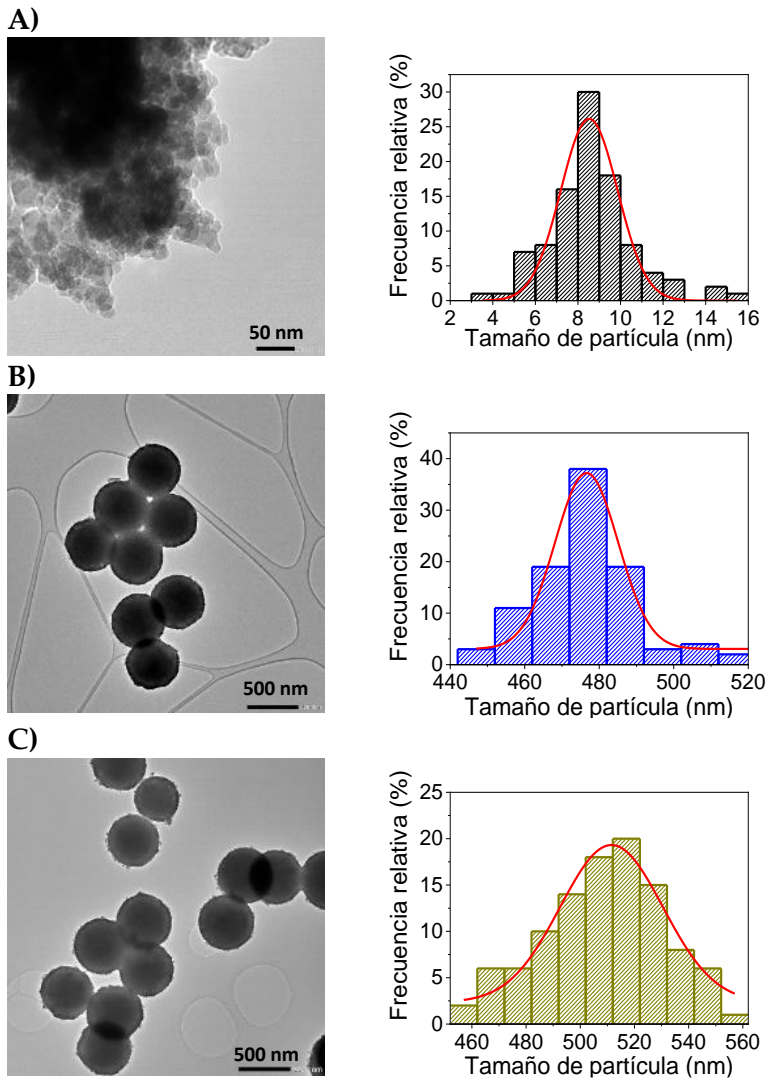


Figura 57. Imágenes representativas de TEM (izq.) e histogramas de distribución de tamaños (dcha.) para los materiales Fe₃O₄ (A), SiO₂@TiO₂ (B), SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ (C), respectivamente.

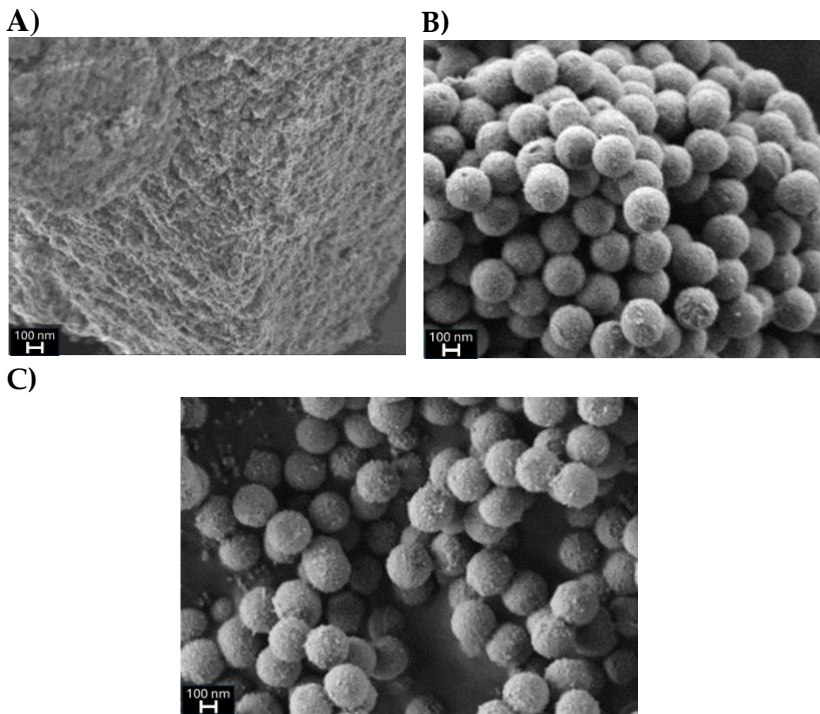


Figura 58. Imágenes representativas de FESEM de los materiales Fe_3O_4 (A), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (B), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (C), respectivamente.

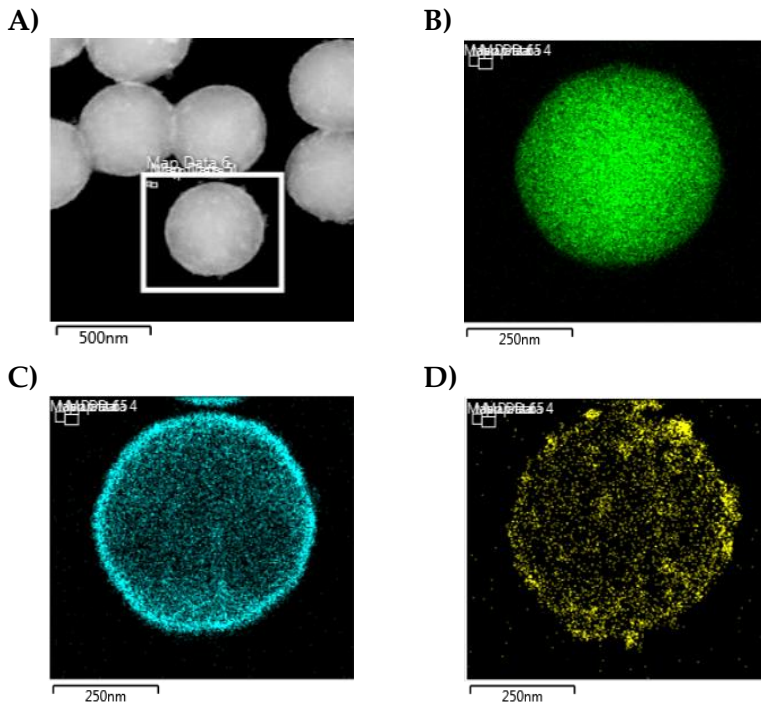


Figura 59. Imagen de campo oscuro de STEM (A) y mapa de la distribución elemental de Si (B), Ti (C) y Fe (D), para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$.

El análisis de TEM de alta resolución (HRTEM) proporcionó información estructural más detallada sobre la cristalinidad de la corteza compuesta del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 60).

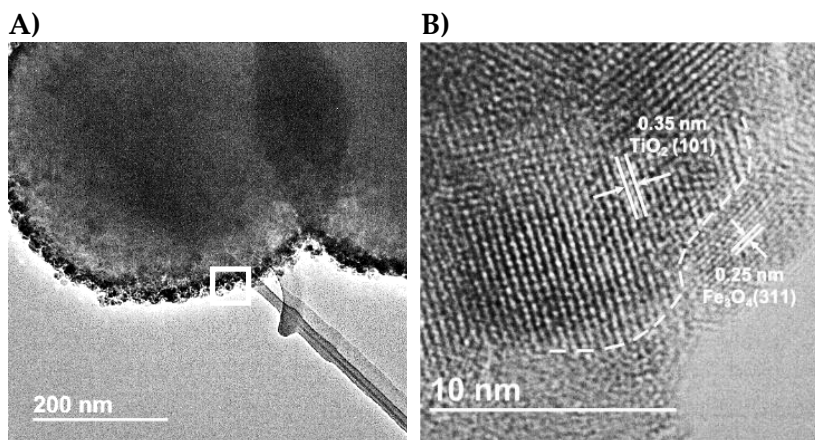


Figura 60. Imagen representativa obtenida por HRTEM de los cristales de TiO_2 y Fe_3O_4 para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Así, se encontró que la distancia reticular entre planos era de 0.25 nm para los nanocristales de Fe_3O_4 y 0.35 nm para los de TiO_2 anatasa. Estos valores de separación entre planos de red corresponden al plano (311) para Fe_3O_4 y al (101) para la fase anatasa del TiO_2 [288,289]. De hecho, las imágenes de HRTEM revelaron que los cristales de TiO_2 y Fe_3O_4 se encontraban juntos, sugiriendo la formación de una heterounión entre ellos. Este hecho, puede favorecer la separación de carga, disminuyendo el proceso de recombinación del par $e^- - h^+$ [71,274,290].

La cristalinidad del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ también se analizó mediante difracción de Raxos X (DRX) y espectroscopía Raman. En este sentido, el difractograma del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ muestra las señales características de la fase cristalina anatasa para el TiO_2 ($2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 55^\circ$ y 63°) [206], al igual que su predecesor $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 61A). Sin embargo, también se encontraron cinco señales adicionales localizadas en

$2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 57^\circ$ y 63° , correspondientes al Fe_3O_4 presente en la corteza de TiO_2 [291]. Además, el tamaño de cristal de TiO_2 calculado mediante la ecuación de Scherrer y la FWHM de la señal a $2\theta = 25^\circ$, correspondiente al plano de red (101) [292], fue de aproximadamente 11 nm, similar al obtenido en los anteriores capítulos. Estos resultados confirmaron la presencia de Fe_3O_4 en la corteza de TiO_2 en fase anatasa. En el estudio de espectroscopía Raman (Figura 61B) se encontraron los modos activos Raman característicos del TiO_2 en fase anatasa: Eg (144 cm^{-1}), Eg (197 cm^{-1}), B1g (399 cm^{-1}), A1g (516 cm^{-1}), Eg (639 cm^{-1}), ver Figura 62B [209]. Sin embargo, no se identificaron los modos activos de Raman para el Fe_3O_4 en el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Esto podría deberse a que la ratio en peso de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se encontraba por debajo de la sensibilidad del equipo.

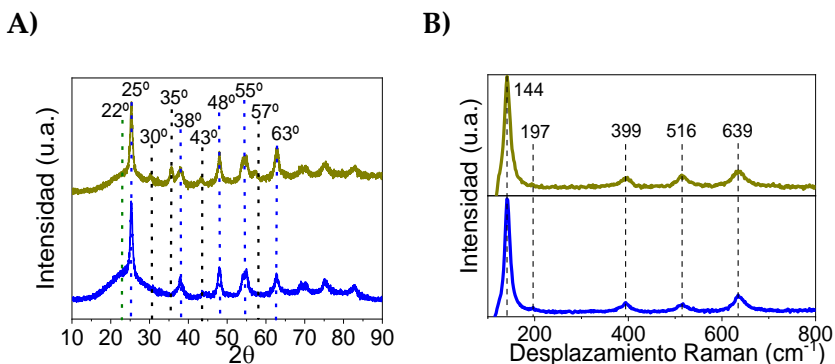


Figura 61. Difractograma de Rayos X (A) y espectros Raman para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (verde). Con el objetivo de comparar las señales obtenidas, en azul se encuentran los resultados para el $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Mediante el estudio de adsorción-desorción de N_2 se estimó que el área BET del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ era de $26.30 \pm 0.05\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, ligeramente superior a la de su predecesor $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ($26.08 \pm 0.06\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Esta pequeña variación puede deberse a la incorporación de los nanocristales de Fe_3O_4 sobre la corteza de TiO_2 . La decoración con Fe_3O_4 dio lugar a un aumento del radio de las esferas del fotocatalizador, lo cual debería disminuir el

área BET y , sin embargo, observamos el hecho opuesto. Probablemente, la nueva corteza formada por nanocristales de Fe_3O_4 es menos compacta que las capas más internas de la corteza de TiO_2 , dando lugar a cavidades y espacios más grandes entre cristales y , consecuentemente, un área mayor. De hecho, este resultado respalda la conclusión obtenida para las estructuras de las cortezas de TiO_2 de los fotocatalizadores ST-42 (Capítulo 4) y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Capítulo 5). Cabe destacar que este fenómeno podría acentuarse por el aumento significativo de la relación superficie-volumen de los nanocristales superficiales, ahora más pequeños (Fe_3O_4 , 9 nm) en comparación a los de TiO_2 (11 nm) previos al recubrimiento con Fe_3O_4 .

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ muestra la curva típica de un material de tipo IV e histéresis de tipo III (Figura 62), características de sólidos formados por agregados de partículas con poros cilíndricos irregulares [211,293]. El tamaño de poro determinado fue de aproximadamente 50 Å. Ambos resultados son muy similares a los obtenidos para su predecesor, por lo que entendemos que las características de la superficie de la corteza no han cambiado significativamente tras la decoración con nanocristales de Fe_3O_4 .

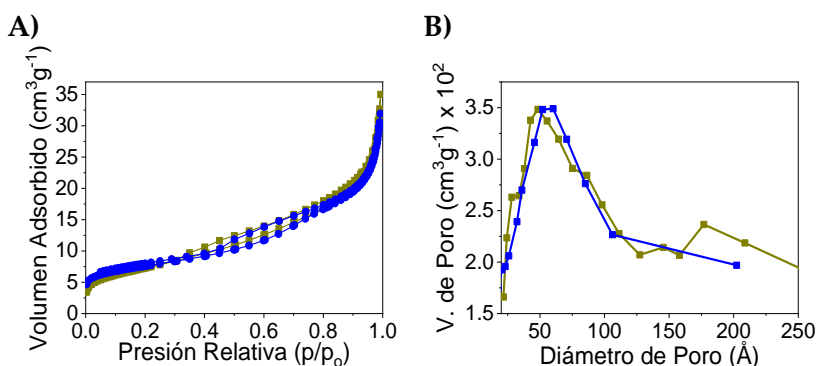


Figura 62. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución de tamaño de poro (B) para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (verde). Con el objetivo de comparar, se añaden los resultados obtenidos para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (azul).

Las propiedades ópticas del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se estudiaron mediante reflectancia difusa. El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostró un desplazamiento hacia el rojo en el inicio de la región del espectro visible hasta 600 nm, en comparación el espectro de absorción obtenido para TiO_2 exhibido por el material $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 63). Este comportamiento se atribuye a la presencia superficial de Fe_3O_4 que favorece la captación de luz visible. De hecho, el Fe_3O_4 presenta un espectro de absorción UV-Vis que se extiende hasta 600 nm [294].

El cálculo del band gap se realizó mediante la función Kubelka-Munk junto con la gráfica Tauc [295]. La energía del band gap determinada para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ fue de 3.02 eV, menor que la exhibida por los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizados en los capítulos anteriores (3.25 – 3.35 eV) y que la descrita en la bibliografía para el TiO_2 en su fase cristalina anatasa (3.2 eV) [296]. De hecho, la energía de band gap determinada es similar a la que presenta el TiO_2 -P25 comercial (ver Figura 53 del Capítulo 5). Esto puede asociarse a un reordenamiento de las vacantes de oxígeno en el TiO_2 más superficial de la corteza del fotocatalizador e inducido por la unión con el Fe_3O_4 [71,297].

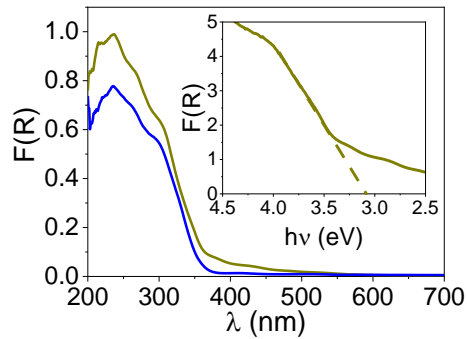


Figura 63. Espectros de reflectancia difusa obtenidos para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (verde). Insert.: Espectro de reflectancia difusa transformado. Con el objetivo de comparar, se añaden los resultados obtenidos para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (azul).

Adicionalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostró un comportamiento ferromagnético típico. La saturación magnética de este material fue aproximadamente de 3.75 emu g^{-1} , la cual, como era de esperar era menor que la exhibida por las nanopartículas de magnetita (aprox. 60 emu g^{-1}), ver Figura 64. Este resultado evidencia que la cantidad de Fe_3O_4 decorando la corteza de TiO_2 del fotocatalizador no es elevada. Es más, al calcular el % en peso de Fe a partir de los resultados de la magnetización, encontramos un valor de aprox. 4.4 % (w/w) de Fe en $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. Este valor es muy similar al valor determinado por ICP (Fe, 4.3 %).

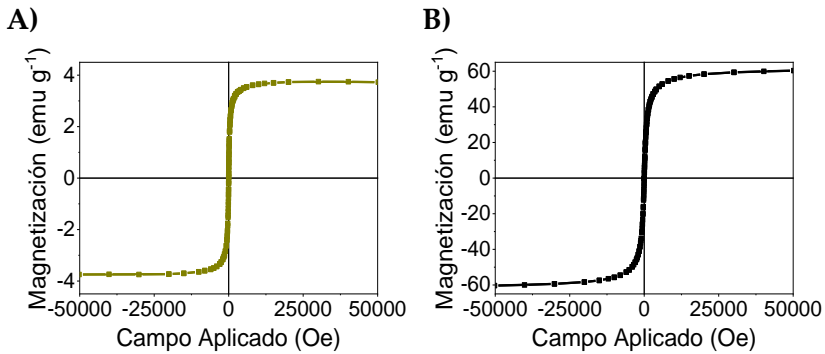


Figura 64. A) Curva de magnetización obtenida para SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄. B) Curva de magnetización obtenida para el Fe₃O₄.

6.2.2. Estudios de adsorción de OPP en el fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄

Se evaluó la capacidad de adsorción del OPP sobre la superficie del fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ a pH 7, tal y como se describe en el apartado 6.4.3 de la sección experimental de este capítulo. El OPP no presentó una alta afinidad por la superficie del SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ (porcentaje de adsorción del 3 % a pH 7).

Estos resultados pueden explicarse en términos de potencial ζ : El potencial ζ del TiO₂ y del Fe₃O₄ es de aproximadamente -8 mV y 5 mV a pH 7, respectivamente [298,299]. Estos valores, junto con el pKa de 9.5 que presenta el OPP (se encuentra protonado al pH de estudio) demuestran una baja afinidad del contaminante con la superficie del SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄.

6.2.3. Estudio de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄

La capacidad fotocatalítica del nuevo fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ se estudió a pH 7. Este estudio no solo se

realizó en presencia de H_2O_2 , sino también utilizando PMS como promotor de radicales alternativo y con el objetivo de evaluar sus respectivas eficiencias en procesos tipo foto-Fenton. Además, se llevó a cabo el análisis de carbono orgánico total (TOC) para determinar la capacidad de mineralización del OPP como fungicida real. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 65.

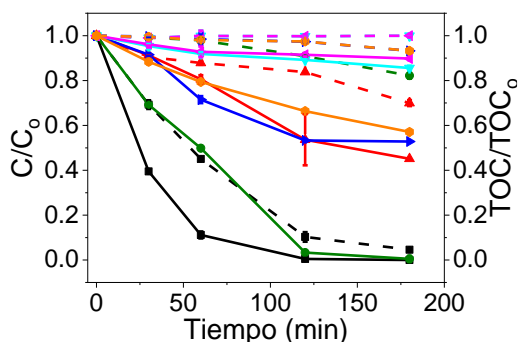


Figura 65. Eliminación fotocatalítica del OPP ($C_0 = 1 \times 10^{-4}$ M) en presencia del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) y PMS (■) o H_2O_2 (▶), en ausencia del fotocatalizador y PMS (●) o H_2O_2 (▶); en presencia de Fe_3O_4 (0.062 mg mL^{-1}) y PMS (◀) o H_2O_2 (◀); y en presencia del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y ausencia de PMS o H_2O_2 (●). La concentración de PMS y H_2O_2 fue 2.2×10^{-3} M en todos los casos. Las líneas continuas muestran la degradación del OPP mientras que las líneas discontinuas marcan su mineralización

Inicialmente, una mezcla de OPP (1×10^{-4} M) y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) en presencia de un promotor de radicales (H_2O_2 o PMS 2.2×10^{-3} M) se irradió con 8 lámparas de Xe de 8 W cada una, con la banda de emisión centrada en 352 nm (intensidad total de luz: 3.8 mW cm^{-2}). El pH de la mezcla se ajustó a pH 7 con una disolución acuosa de NaOH (1 M). En presencia de H_2O_2 , el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ eliminó el 45 % de OPP después de 3 horas de irradiación, mientras que el porcentaje de mineralización fue de un 28 % (ver ▶ en la Figura 65). Sin

embargo, cuando la reacción fotocatalítica se llevó a cabo en presencia de PMS la eliminación del OPP fue más rápida, consiguiendo su total mineralización en 3 h (ver ■ en la Figura 65).

Paralelamente, se estudió la interacción entre el OPP y los promotores de radicales bajo condiciones de irradiación y en ausencia del fotocatalizador. El H₂O₂ eliminó el 50 % del OPP en 3 horas (ver ► en la Figura 65), mientras que el PMS eliminó aproximadamente 100 % en 2 horas (ver ● en la Figura 65). Sin embargo, en ningún caso se observó mineralización. Estos resultados indican la oxidación directa del contaminante orgánico por parte del PMS y del H₂O₂. Sin embargo, las subsecuentes reacciones con los subproductos de oxidación son lo suficientemente lentas como para no observar la mineralización del OPP en el tiempo de estudio.

Por otro lado, los nanocristales de Fe₃O₄ pueden producir una respuesta catalítica en medio acuoso vía reacciones de Fenton o foto-Fenton sin realmente presentar una sinergia con el óxido de titanio [300]. Por esta razón, se estudió la actividad de los nanocristales de Fe₃O₄ en presencia de los promotores de radicales. Así, se preparó una mezcla acuosa de OPP (1×10^{-4} M) con cada promotor de radicales (H₂O₂ o PMS 2.2×10^{-3} M) en presencia de Fe₃O₄ (0.062 mg mL⁻¹). La cantidad de nanopartículas de Fe₃O₄ que se empleó fue similar a la que contenía el fotocatalizador en las irradiaciones. Dicha cantidad se determinó teniendo en cuenta el porcentaje de magnetita obtenido por ICP para el SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄. Los resultados determinaron un rendimiento catalítico insignificante para los nanocristales de Fe₃O₄ en presencia de H₂O₂ o PMS (ver ◀ y ▼ en la Figura 65).

Cuando se irradió el OPP en presencia del fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ y en ausencia de los promotores radicalarios (ver ◆ en la Figura 65), la fotodegradación del OPP fue más

rápida que la producida por el Fe_3O_4 solo. Curiosamente, el valor obtenido para la constante de degradación del OPP en estas condiciones, fue muy similar al observado cuando la irradiación se llevó a cabo en presencia del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ y H_2O_2 . Sin embargo, la mineralización fue muy diferente ya que sin el oxidante se obtuvieron valores insignificantes. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas de degradación y mineralización del OPP en las diferentes condiciones estudiadas, quedan expuestos en la Tabla 7.

Tabla 7. Constantes cinéticas de degradación ($k_{\text{Degradación}}$, min^{-1}) y mineralización ($k_{\text{Mineralización}}$, min^{-1}) obtenidas para el OPP en presencia del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 y en presencia o ausencia de PMS y H_2O_2 .

Fotocatalizador (1 mg mL⁻¹) y/o oxidante (2.2 x 10⁻³ M)	$k_{\text{Degradación}}$ (min^{-1})	$k_{\text{Mineralización}}$ (min^{-1})
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ + PMS	0.049 ± 0.003	$0.018 \pm$ 0.001
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ + H_2O_2	0.005 ± 0.001	0.002 ± 0.001
PMS	0.031 ± 0.003	$0.0010 \pm$ 0.0004
H_2O_2	$0.0039 \pm$ 0.0008	$0.00037 \pm$ 0.00006
Fe_3O_4 + PMS	$0.0008 \pm$ 0.0001	-
Fe_3O_4 + H_2O_2	$0.0006 \pm$ 0.0001	-
$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	$0.0031 \pm$ 0.0002	$0.00036 \pm$ 0.00007

Así, solo la combinación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ con un promotor de radicales da lugar a un sistema fotocatalítico idóneo para la mineralización de moléculas orgánicas. Es de destacar que el TiO_2 mejora la eficiencia fotocatalítica de la Fe_3O_4 , especialmente en presencia de oxidantes. Entre los dos compuestos oxidantes utilizados, el PMS muestra una capacidad de degradación y mineralización de OPP mucho mayor que el H_2O_2 .

El estrecho contacto entre los cristales de TiO_2 y Fe_3O_4 debe dar lugar a un comportamiento sinérgico entre los dos materiales, facilitando la generación de radicales y aumentando la eficiencia de eliminación y mineralización del OPP, ver Figura 66.

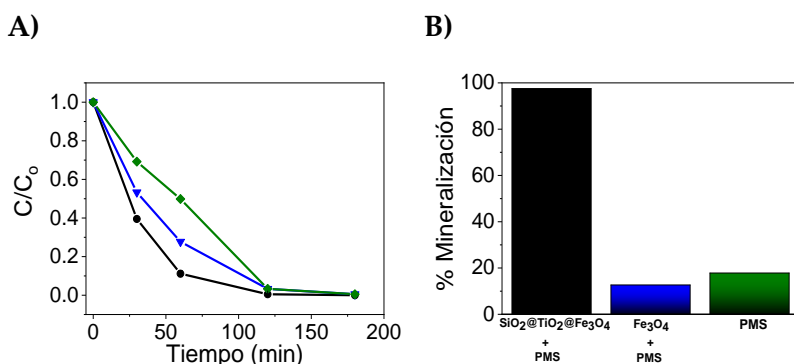


Figura 66. Fotodegradación (A) y porcentaje de mineralización (B) del OPP (1×10^{-4} M) en medio acuoso en presencia de PMS (2.2×10^{-3} M) y una suspensión del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) a pH 7 (negro), una suspensión de Fe_3O_4 (0.062 mg mL^{-1} , azul) y en ausencia de ambos catalizadores (verde).

6.2.4. Estudio de la reusabilidad del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Se investigó el potencial del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ como material reutilizable a través de cuatro ensayos

consecutivos de 12 horas cada uno. Tras evaluar el TOC del sobrenadante, el fotocatalizador se sometió a un tratamiento de centrifugación, filtración, lavado y secado previo al siguiente ensayo. El estudio de reúso se detuvo después de 48 horas de uso continuo (Figura 67).

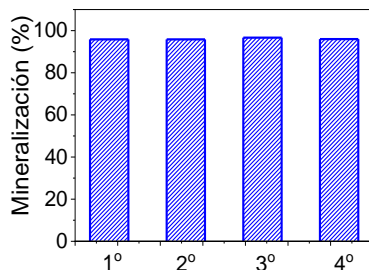


Figura 67. Porcentaje de mineralización de una disolución acuosa de OPP (1×10^{-4} M) logrado por el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) con PMS (2.2×10^{-3} M) en cuatro ensayos consecutivos.

El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ mantuvo el 98 % de su capacidad de mineralización inicial después de 4 ensayos consecutivos (un total de 48 horas de irradiación). Además, se realizó un análisis ICP-OES de las aguas de irradiación después de centrifugar las muestras y no se detectó hierro disuelto en el agua. Sin embargo, también se analizó el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ para comprobar si sufrió lixiviación de Fe o Ti durante el proceso de irradiación y los resultados mostraron una pérdida del 1.1 % (p/p) de Fe, mientras que el porcentaje de Ti permaneció constante después de la última ejecución (Tabla 8).

Tabla 8. Contenido elemental de Ti y Fe en el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ antes del primer y después del último ensayo

Contenido elemental % (p/p)	Material inicial	4º Ensayo
% Ti	16.4	16.3
% Fe	4.3	3.2

6.2.5. Estudio de resonancia paramagnética electrónica

Con el propósito de conocer los intermedios mayoritarios involucrados en las fotooxidaciones del OPP, se estudió la generación de especies radicalarias mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR). Así se realizaron estudios con el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en ausencia y presencia de los promotores de radicales H_2O_2 y PMS. El procedimiento experimental de estos estudios se describe más adelante. Para poder llevar a cabo la correcta correlación de señales obtenidas en los experimentos, se simularon las señales típicas de los radicales a estudiar. Estas se muestran al lado de las señales reales obtenidas.

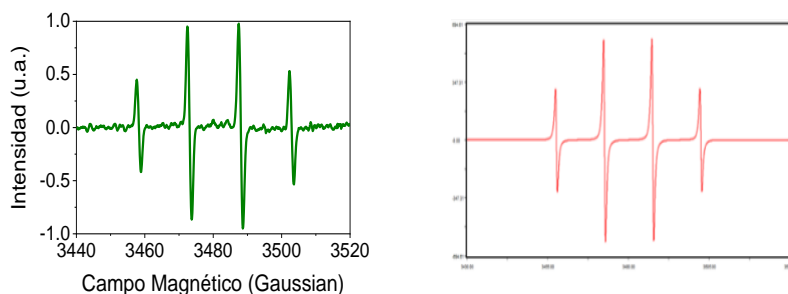
En primer lugar, se irradió una suspensión del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) en H_2O y se encontró una señal de EPR de cuatro líneas con constantes de acoplamiento hiperfinas de $a_N = 14.90 \text{ G}$ y $a_H = 14.80 \text{ G}$, asociada al aducto de espín DMPO-OH (Figura 68A). Este resultado sugiere que el fotocatalizador genera $\cdot\text{OH}$ en ausencia de un promotor de radicales [301,302]. Tras agregar PMS a la mezcla de irradiación, se observó una variación del espectro de EPR. De hecho, se encontraron dos tipos señales diferentes: $a_N = 14.90 \text{ G}$ y $a_H = 14.80 \text{ G}$, y $a_N = 13.89 \text{ G}$ y $a_H = 10.10 \text{ G}$, correspondientes a la formación de los aductos

de espín DMPO-OH y DMPO-SO₄, respectivamente (Figura 68B) [303].

Estos resultados demuestran la capacidad del fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ para generar ·OH y SO₄^{·-} en presencia de PMS bajo condiciones de irradiación. Por otro lado, cuando este experimento se repitió en presencia de H₂O₂ en vez de PMS, se obtuvieron las constantes de acoplamiento hiperfino $a_N = 14.11$ G, $a_{H^\beta} = 11.31$ G y $a_{H^\gamma} = 1.25$ G, asociadas al aducto formado entre el DMPO y el radical hidroperoxilo (·O₂H), ver Figura 68C [304,305].

Finalmente, se encontró la señal asociada al O₂^{·-} al irradiar una mezcla del fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ en una disolución de H₂O:EtOH (1:4) y DMPO (Figura 68D). De hecho, se encontraron dos señales diferentes: por un lado, se encontró una señal correspondiente al aducto de DMPO-O₂^{·-} en etanol ($a_N = 13.30$ G, $a_{H^\beta} = 10.48$ G y $a_{H^\gamma} = 1.32$) y [306], por otro lado, la señal correspondiente a los productos de oxidación del DMPO ($a_N = 15.31$ G and $a_{H^\beta} = 21.97$ G) [307].

A)



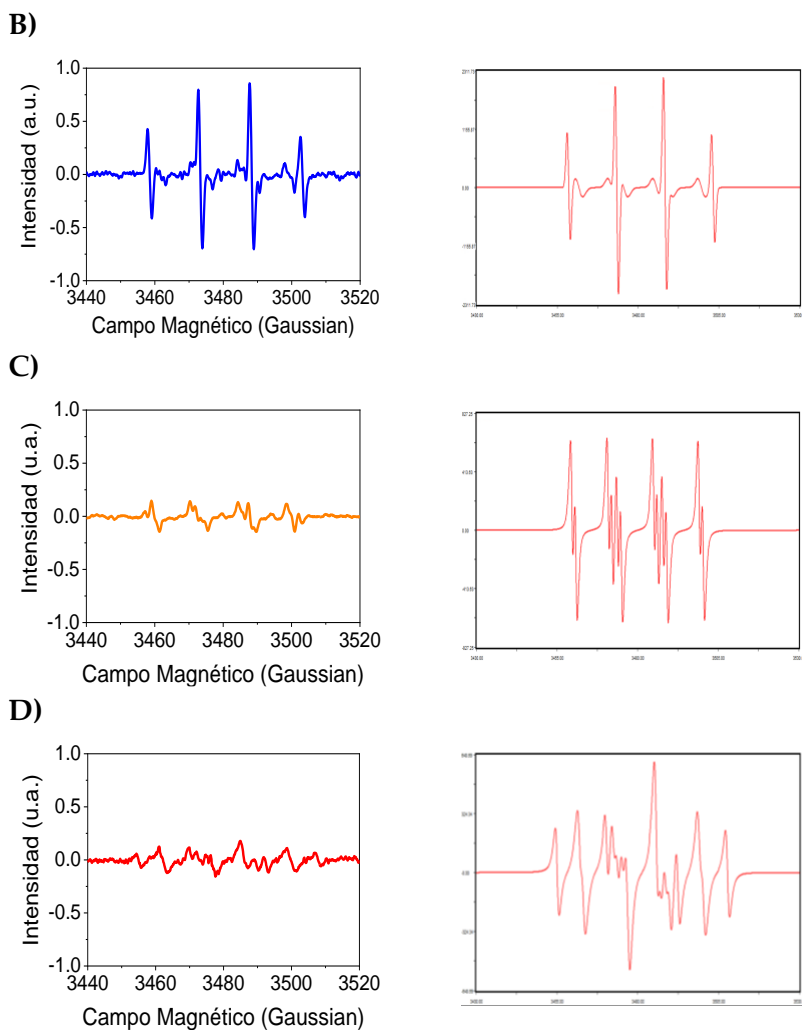


Figura 68. Izquierda: Espectros de EPR obtenidos al medir diferentes suspensiones del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) en presencia de DMPO (10 mM) en: H_2O (A), H_2O y PMS (0.22 mM) (B), H_2O y H_2O_2 (2.2 mM) (C) y $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:4 (D); irradiadas a $\lambda_{\text{em}} > 380 \text{ nm}$. Derecha: Espectro simulado para el aducto (A) DMPO-OH ($a_{\text{N}} = 14.9 \text{ G}$ y $a_{\text{H}} = 14.8 \text{ G}$), (B) DMPO-OH juntamente con DMPO-SO₄ ($a_{\text{N}} = 13.9 \text{ G}$ y $a_{\text{H}} = 10.1 \text{ G}$, para el DMPO-SO₄), (C) DMPO-OOH ($a_{\text{N}} = 14.11 \text{ G}$, $a_{\text{H}}^{\beta} = 11.31 \text{ G}$ y $a_{\text{H}}^{\gamma} = 1.25 \text{ G}$) en medio acuoso y (D) DMPO-O₂⁻ ($a_{\text{N}} = 13.30 \text{ G}$, $a_{\text{H}}^{\beta} = 10.48 \text{ G}$ y $a_{\text{H}}^{\gamma} = 1.32$) y DMPO-degradado ($a_{\text{N}} = 15.31 \text{ G}$ and $a_{\text{H}}^{\beta} = 21.97 \text{ G}$) en EtOH.

En paralelo, se llevó a cabo un experimento de control para verificar si la sola interacción del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ con alguno de los promotores de radicales, en ausencia de luz, favorecía la generación de especies radicalarias. Los resultados del experimento control se presentan en la Figura 69. Las señales de EPR obtenidas en diversas condiciones de medida mostraron la presencia de $\cdot\text{OH}$, independientemente del promotor de radicales utilizado. Además, no se detectó ninguna señal al estudiar la mezcla del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 4:1. Probablemente, la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ se encuentre relacionada con las reacciones de transferencia electrónica entre el fotocatalizador y las especies químicas absorbidas en su superficie (O_2 , PMS y/o H_2O_2) [308–310].

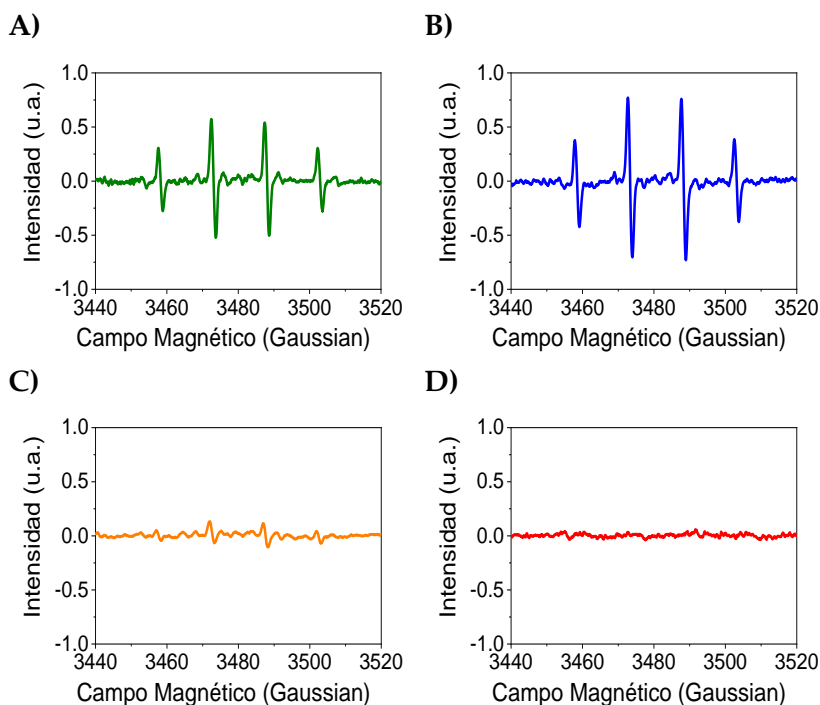
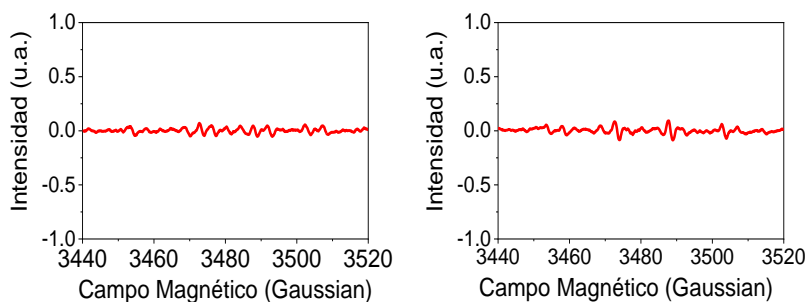
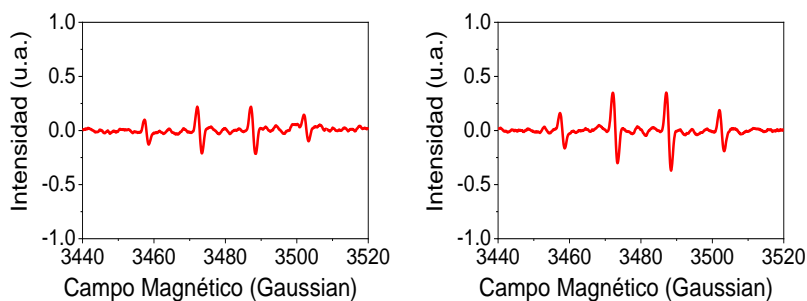


Figura 69. Espectros de EPR para una suspensión del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL^{-1}) en presencia de DMPO (10 mM) en: H_2O (A), H_2O y PMS (0.22 mM) (B), H_2O y H_2O_2 (2.2 mM) (C) y $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:4 (D); en ausencia de luz.

Adicionalmente, se estudió la generación de especies radicalarias por parte de los promotores de radicales en ausencia del fotocatalizador. En la Figura 70, se observa que no se encontró la señal de ningún radical al agregar DMPO en H₂O o en H₂O:EtOH (1:4). En contraste, se identificó una señal asociada al radical $\cdot\text{OH}$ para el DMPO en medio acuoso en presencia de H₂O₂ o PMS. En ambos casos se observa que el H₂O₂ y el PMS son capaces oxidar el DMPO y que dicha oxidación se acelera un poco al usar la fuente de luz. Sin embargo, es de destacar que las intensidades de señal encontradas para los radicales en ausencia del fotocatalizador no son comparables con las registradas en presencia de este y bajo condiciones de irradiación. Por lo tanto, se concluye que hay una contribución activa del fotocatalizador para la formación de las especies radicalarias tras su irradiación.

A)**B)**

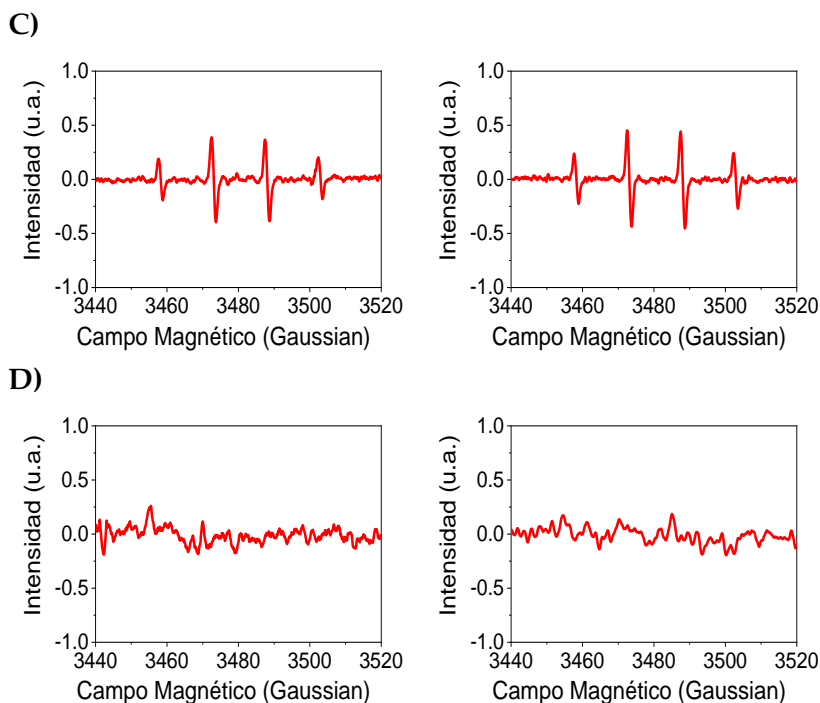
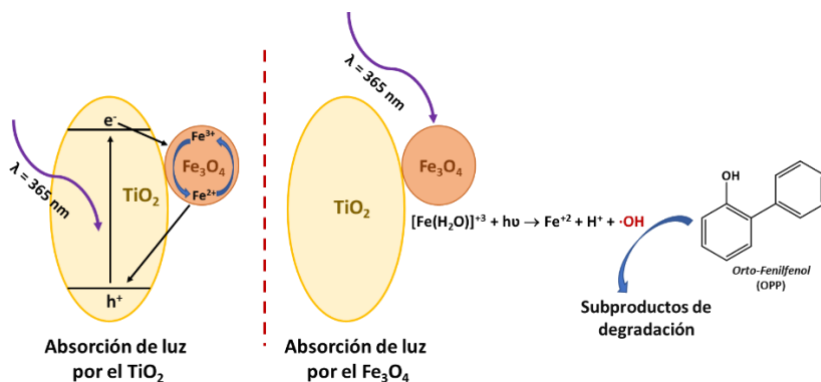


Figura 70. Espectros de EPR de DMPO (10 mM) en presencia de: H₂O (A), H₂O y H₂O₂ (2.2 mM) (B), H₂O y PMS (0.2 mM) (C) y H₂O:EtOH 1:4 (D); y ausencia del fotocatalizador. La columna de la izquierda muestra los espectros en ausencia de luz y la columna de la derecha los muestra bajo irradiación a $\lambda_{em} > 380$ nm.

6.2.6. Discusión del mecanismo fotocatalítico de eliminación del OPP

El fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ ha sido sintetizado y completamente caracterizado con el objetivo de conocer al detalle todas las características que puedan afectar a su eficiencia fotocatalítica. Considerando todos los resultados experimentales expuestos anteriormente, se ha postulado el mecanismo que describe la eliminación y mineralización fotocatalítica del OPP por el fotocatalizador SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ en presencia o ausencia de PMS o H₂O₂, respectivamente.

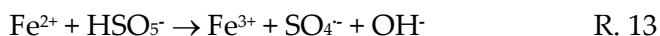
En primer lugar, el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ genera radicales $\cdot\text{OH}$ y O_2^- en ausencia de cualquier promotor de radicales de acuerdo con los resultados obtenidos en EPR (ver Figura 68). Sin embargo, aunque los electrones fotogenerados en la BC del TiO_2 ($E_{\text{CB}} \text{ ca. } -0.5 \text{ V vs NHE}$) junto con los huecos fotogenerados en su BV ($E_{\text{VB}} \text{ ca. } +2.7 \text{ V vs NHE}$) conducen a un proceso de oxidación y reducción termodinámicamente favorable para el H_2O ($E^0(\cdot\text{OH} + \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}) = +2.3 \text{ V vs NHE}$) y O_2 ($E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0.3 \text{ V vs NHE}$), respectivamente [95,96], este proceso debe de prevenirse debido a la capa de Fe_3O_4 que cubre completamente el TiO_2 , y que impide que tanto el H_2O y el O_2 lo alcancen. Por el contrario, el potencial de la BC del TiO_2 favorece la reducción de los iones de Fe^{3+} presentes en el Fe_3O_4 , a Fe^{2+} ($E^0_{\text{red}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V vs NHE}$), previniendo el proceso de recombinación del par e^-h^+ en el TiO_2 . A su vez, los h^+ fotogenerados en la BV del TiO_2 favorecen la oxidación del Fe^{2+} cerrando el ciclo redox sin producir ninguna degradación debida al TiO_2 [91,311]. Por otra parte, la excitación directa del Fe_3O_4 produce la fotorreducción de los iones Fe^{3+} en presencia de H_2O (reacción de foto-Fenton) generando radicales $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, la oxidación de los iones Fe^{2+} solamente se producirá por su reacción con el O_2 , la cual se caracteriza por ser una reacción muy lenta [312]. Con ello se produce una sobrepoblación de iones Fe^{2+} , la cual limita la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y, por lo tanto, la degradación del OPP es muy lenta y se impide su mineralización (ver Esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de reacción postulado para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en ausencia de un promotor de radicales.

En segundo lugar, la presencia de PMS como promotor de radicales en el medio de reacción dio lugar a una mejora considerable en la eliminación del OPP. En este sentido, la irradiación de las nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de PMS logró la eliminación del OPP en 3 horas (ver Figura 66). Sin embargo, esta combinación presentó una baja capacidad de mineralización.

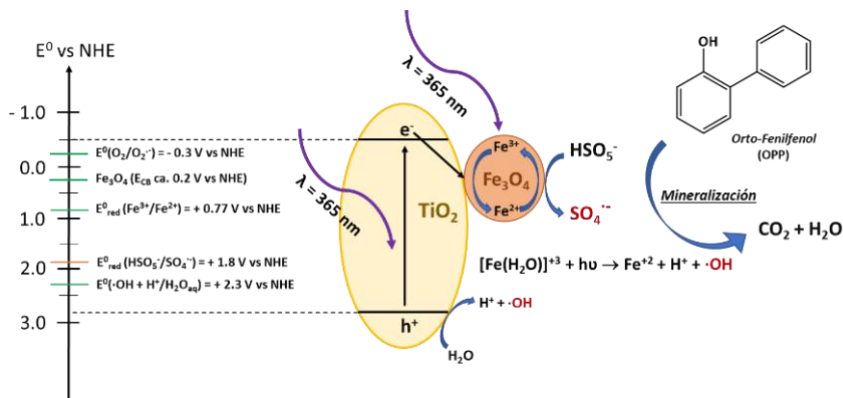
El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en presencia de PMS consiguió la eliminación y mineralización completa del OPP en 3 horas. Probablemente, los iones Fe^{2+} expuestos en la superficie de la magnetita interactúan con el PMS (ver Reacción 13), regenerando la especie Fe^{3+} [120].



La activación del PMS mediante la oxidación del Fe^{2+} mantiene activo el ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ produciendo radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (reacción con PMS) que junto con los radicales OH^{\cdot} (reacción de foto-Fenton, ver Esquema 6) son los principales intermedios reactivos responsables de la degradación y mineralización del OPP. En

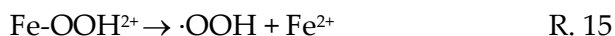
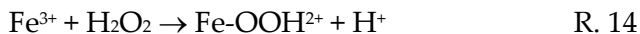
este sentido, cuando el ciclo redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en el Fe_3O_4 ocurre en presencia del TiO_2 , se combinan los procesos de absorción de luz y reacciones de transferencia electrónica que acabamos de describir para el TiO_2 y para el Fe_3O_4 . Por una parte, encontramos la generación de radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$ por el ciclo redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ favorecido por la activación con PMS mientras que, simultáneamente, encontramos la absorción de luz por parte del TiO_2 y las subsecuentes reacciones de transferencia electrónica desde sus respectivas BC y BV, las cuales generan una mayor población de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en el Fe_3O_4 y, consecuentemente, de radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$. Así, el resultado final es la amplificación de la capacidad de oxidación por una mayor producción de radicales, lo cual se evidencia por el aumento de intensidad de las señales de EPR. De hecho, el estudio de EPR mostró la formación de los aductos DMPO- SO_4 y DMPO-OH (ver Figura 68).

El mecanismo de reacción de los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$ con las moléculas orgánicas es diferente que entre estas y el $\cdot\text{OH}$ [121]. Así, mientras que el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ tiende a reaccionar mediante transferencia electrónica, el $\cdot\text{OH}$ favorece la abstracción de H y las reacciones de adición de grupos -OH [121]. No obstante, mediante la generación de los dos tipos de intermedios se puede favorecer el proceso de mineralización. El mecanismo de reacción propuesto para la degradación del OPP por el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en presencia de PMS, queda expuesto en el Esquema 7.



Esquema 7. Mecanismo de reacción postulado para el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en presencia de PMS.

En contraposición, las irradiaciones con el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en presencia de H_2O_2 revelaron una menor capacidad de degradación y mineralización del OPP. A priori, se esperó un resultado similar para ambos promotores de radicales, sin embargo, los resultados obtenidos indicaron la tendencia del H_2O_2 a generar radicales hidroperoxilo ($\cdot\text{OOH}$) en presencia de Fe_3O_4 , una especie radicalaria mucho menos reactiva en comparación al radical $\cdot\text{OH}$ y/o el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. De hecho, el H_2O_2 compite con la reacción de Fenton y foto-Fenton en la reducción de los iones Fe^{3+} (ver Reacción 14 y 15) [313], lo cual se ve favorecido por el potencial de oxidación del H_2O_2 [314].



La formación del radical $\cdot\text{OOH}$ fue ratificada por los resultados del experimento de EPR, el cual mostró que el radical hidroperoxilo es la especie principal generada cuando el H_2O_2 se utiliza como promotor de radicales.

6.3. Conclusiones

Se ha sintetizado un nuevo fotocatalizador de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ basado en una estructura núcleo@corteza compuesta por un núcleo de SiO_2 y una corteza de TiO_2 decorada por cristales de Fe_3O_4 . El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ha sido completamente caracterizado. Su capacidad de mineralización del contaminante modelo OPP aumenta en presencia de H_2O_2 y más aún en presencia de PMS. Además, se trata de un composite reciclable y robusto ya que presenta la misma eficiencia de mineralización tanto en el ciclo inicial, como después de 48 horas de irradiación. Tras un exhaustivo examen de su comportamiento fotocatalítico, así como de los resultados obtenidos por EPR, se postuló el mecanismo de generación de radicales mediante un proceso tipo foto-Fenton en presencia de PMS y de H_2O_2 . De este modo, en presencia de PMS, el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ presenta la capacidad dual de generar radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ a pH 7, dando lugar a la mineralización del OPP en 3 horas. Sin embargo, en presencia de H_2O_2 , el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ genera radicales $\cdot\text{OOH}$, menos reactivos que los generados en presencia de PMS, y que disminuyen la capacidad de eliminación de contaminantes del fotocatalizador. Ante estos resultados, se evidencian dos conclusiones clave: en primer lugar, la posibilidad de sintetizar fotocatalizadores capaces de ser retirados fácilmente del medio de reacción, reutilizables y capaces de llevar a cabo procesos tipo foto-Fenton a pH 7. En segundo lugar, la mayor capacidad oxidante del PMS frente al H_2O_2 como promotor de radicales para procesos de eliminación de contaminantes orgánicos mediante fotocatálisis heterogénea basada en semiconductores.

6.4. Experimental

6.4.1. Síntesis del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se sintetizó según el procedimiento experimental detallado en el Capítulo 4. Así, las esferas de SiO_2 se sintetizaron según el método de Stöber [154]. Sin embargo, se modificó el procedimiento sintético diseñado para la formación de la corteza de TiO_2 sobre partículas de SiO_2 . De este modo, las partículas de SiO_2 sintetizadas (2 g) se suspendieron mediante agitación en EtOH (80 mL) a 70 °C. Paralelamente, se disolvió TTIP (3.6 mmol) en isopropanol (16 mL) y se sonicó para lograr una disolución homogénea. Posteriormente, la disolución de TTIP se añadió gota a gota a la suspensión de partículas de SiO_2 bajo agitación vigorosa. La reacción se llevó a cabo a 70 °C durante 20 horas. Finalmente, las partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se sometieron al procedimiento de limpieza y calcinación detallado en los anteriores capítulos.

El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se decoró con nanocristales de Fe_3O_4 previamente sintetizados. El procedimiento de síntesis de nanocristales de magnetita y posterior decoración del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se explica a continuación:

Los nanocristales de Fe_3O_4 se sintetizaron siguiendo un procedimiento ya descrito [287]. Así, se disolvió FeCl_2 (1×10^{-3} mol) y FeCl_3 (1.5×10^{-3} mol) en H_2O desionizada (100 mL) bajo atmósfera de N_2 con agitación vigorosa a 50 °C durante 45 minutos. Pasado ese tiempo, se añadió gota a gota NH_4OH (2.1×10^{-2} mol) a la mezcla que se mantuvo en agitación en las mismas condiciones durante 2 horas más. Las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas se centrifugaron (3500 rpm durante 20 minutos) y se lavaron con H_2O (3 x 60 mL) y después varias veces con EtOH. Finalmente, el Fe_3O_4 se secó a vacío durante 24 horas.

A continuación, las partículas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (750 mg) se sometieron a un recubrimiento adicional de TiO_2 con TTIP (0.2 mL) a 70 °C y en ausencia del flujo de aire húmedo. Después de 6 horas de reacción, se agregaron las nanopartículas de Fe_3O_4 (120 mg) a la mezcla de reacción bajo agitación vigorosa durante 24 horas más. Finalmente, el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se lavó y se secó a vacío para obtener el material compuesto final como un polvo de color beige pálido.

6.4.2. Estudios de adsorción del OPP sobre la superficie del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

El análisis de la adsorción del OPP sobre el fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se realizó de la siguiente manera: se preparó una suspensión (1 mg mL^{-1}) del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en presencia de OPP ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$). El pH de la suspensión se ajustó a pH 7 con una solución básica de NaOH (1 M) en agua. Después, la suspensión se agitó 1 hora en oscuridad. Luego, se tomaron dos alícuotas de 0.5 mL de cada mezcla. La primera muestra se filtró con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE de 13 mm y porosidad de $0.22 \mu\text{m}$, y se diluyó con 0.5 mL de EtOH. La segunda muestra se mezcló primero con 0.5 ml de EtOH y se agitó durante 10 min (para extraer el OPP adsorbido) antes de filtrarla. La adsorción del OPP se determinó mediante análisis de HPLC. Para ello, a cada muestra anterior se le añadió 116 μL de una solución $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) de p-xileno ($3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$) previo análisis por HPLC. Se empleó una columna Mediterranean Sea 18 (25 cm \times 0.46 cm, tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$) en los estudios de HPLC. La fase móvil se fijó a 1.5 mL min^{-1} con una mezcla isocrática de agua a pH 3 (55 %) y acetonitrilo (45 %). Se inyectaron alícuotas de 90 μL y la longitud de onda de detección se fijó en 215 nm.

6.4.3. Estudios de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Los estudios fotocatalíticos se realizaron en un fotorreactor Luzchem modelo LZC-4V equipado con 8 lámparas Xe de 8 W cada una y $\lambda_{\text{emisión}}$ centrada en 352 nm. Las fotorreacciones se desarrollaron en viales de vidrio con agitación magnética.

En una prueba fotocatalítica típica, se añadió $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (12 mg) a 12 mL de disolución acuosa de OPP (1×10^{-4} M) en presencia de un promotor de radicales (H_2O_2 o PMS, 2.2×10^{-3} M) y se agitó durante 30 minutos en la oscuridad antes de la irradiación, con el objetivo de establecer el equilibrio de absorción/desorción entre las moléculas de OPP y la superficie del fotocatalizador. El pH de la mezcla de reacción fue ajustado mediante una disolución acuosa de HCl (1 M) o NaOH (1 M) a pH 7, dependiendo de la experiencia y antes de empezar la irradiación. La reacción fotocatalítica fue monitorizada a diferentes tiempos de irradiación a través de análisis HPLC y TOC. En primer lugar, para el análisis por HPLC, se añadieron a alícuotas de 0.5 mL de la disolución de reacción, 116 μL de una disolución $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (4:1) de p-xileno (3.2×10^{-4} M) como patrón interno junto con 0.5 mL de EtOH. Todas las muestras se agitaron durante 15 min en la oscuridad para desorber el OPP adsorbido de la superficie del fotocatalizador. Luego, cada muestra se filtró con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE de 13 mm con una porosidad de 0.22 μm antes del análisis por HPLC. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Se utilizó una columna Mediterranean Sea 18 (25 cm \times 0.46 cm, tamaño de partícula de 5 μm) para los estudios de HPLC. La fase móvil se fijó a 1.5 mL min^{-1} con una mezcla isocrática de agua a pH 3 (55 %) y acetonitrilo (45 %). Se inyectaron alícuotas de 90 μL y la longitud de onda de detección se fijó en 215 nm. Por último, se

centrifugaron los 9.5 mL restantes y se aisló el $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$. El sobrenadante se sometió a un análisis de TOC.

6.4.4. Estudio de reciclabilidad del fotocatalizador

$\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Se evaluó la reciclabilidad del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ de la siguiente manera: se irradió una mezcla ($V_{\text{TOTAL}} = 15$ mL) de OPP (1×10^{-4} M) y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1 mg mL $^{-1}$) en presencia de PMS (2.2×10^{-3} M) durante 12 horas. Luego, la mezcla de reacción se centrifugó (3500 rpm durante 10 min); 5 mL del sobrenadante se sometieron a un análisis ICP-OES para comprobar si se liberaba TiO_2 y/o Fe_3O_4 de la superficie del fotocatalizador. Los 10 mL restantes se sometieron a un análisis TOC. El fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ se lavó con EtOH (3×20 mL) y se secó a vacío durante 8 horas antes del siguiente uso. Posteriormente, se realizó un análisis mediante ICP-OES del fotocatalizador recuperado después de su cuarto reúso.

6.4.5. Estudios de resonancia paramagnética electrónica

Los experimentos EPR se realizaron para evidenciar la generación de especies radicalarias involucradas en los procesos fotocatalíticos. Se usó 2,2-dimetil-3,4-dihidro-2H-pirrol 1-óxido (DMPO) como trampa de espín para detectar el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el radical superóxido de oxígeno/hidroperóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$ / $\cdot\text{O}_2\text{H}$) y radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), mediante la formación de aductos de espín DMPO-OH, DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$, DMPO-OOH y DMPO- SO_4 , respectivamente [315,316].

En un experimento típico para la detección de $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ se preparó una suspensión acuosa del fotocatalizador (1 mg mL $^{-1}$)

en presencia de DMPO (1×10^{-2} M) y en presencia o ausencia de un promotor de radicales (PMS, 2.2×10^{-4} M o H_2O_2 , 2.2×10^{-3} M, respectivamente) bajo atmósfera de N_2 . La detección de los radicales $\text{O}_2^{\cdot-}/\cdot\text{O}_2\text{H}$ se realizó mediante una suspensión del fotocatalizador (1 mg mL^{-1}) en presencia de DMPO (1×10^{-2} M) en EtOH:H₂O (4:1). Luego, la mezcla se colocó en una celda plana de cuarzo suministrada por la compañía Bruker. Los espectros EPR se midieron primero en ausencia de luz y segundo durante la irradiación.

Todas las irradiaciones para el estudio EPR se realizaron con una lámpara de arco corto de mercurio HBO de 50 W con filtro de corte de 380 nm.

Capítulo 7

Nuevo fotocatalizador basado en TiO_2 soportado para el tratamiento de aguas residuales en flujo continuo

7.1. Introducción

Stumm-Zollinger y Fair (1965), así como Tabak y Bunch (1970), fueron los primeros autores en comprender el efecto nocivo de varios esteroides en las aguas residuales municipales, demostrando que era poco probable que algunos productos químicos en pequeñas cantidades fueran eliminados por los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales [317,318]. Los contaminantes más difíciles de eliminar del agua se categorizan como Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs), de acuerdo con el Convenio de Estocolmo [319], mientras que aquellos contaminantes que pueden causar impactos ecológicos o en la salud humana, y por lo general no están regulados por las leyes ambientales actuales y fueron clasificados como Contaminantes de Preocupación Emergente (CECs) por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE.UU [320,321]. Los POPs y CECs se pueden encontrar en las aguas residuales en concentraciones que van desde los ng L^{-1} hasta los $\mu\text{g L}^{-1}$. Estos incluyen compuestos disruptores endocrinos, productos farmacéuticos /productos para el cuidado personal, pesticidas, bifenilos policlorados y terfenilos, y subproductos de procesos industriales, como dioxinas y furanos [6,24,322]. Los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, como la digestión bacteriológica, la cloración o la ozonización, han demostrado ser insuficientes para eliminar los POPs y CECs, y además, pueden producir subproductos biológicamente tóxicos para el proceso de desinfección (por ejemplo, compuestos halogenados) [323]. A medida que la legislación se endurezca hacia políticas ambientales más estrictas, se deben desarrollar métodos más eficientes para mineralizar los POPs y los CECs.

En este contexto, el fenol (P) es el principal constituyente orgánico que se encuentra en los efluentes de procesos de conversión de carbón, hornos de coque, refinerías de petróleo,

resina fenólica, herbicidas o la fabricación de fibra de vidrio, y productos petroquímicos [324–326], convirtiéndose en la principal fuente de contaminación del agua industrial [327]. Además, el fenol ha sido designado como un contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes (NPRI) de Canadá debido a sus peligrosos efectos para la salud, tanto agudos como crónicos, que van desde problemas renales y del sistema nervioso hasta coma y efectos respiratorios graves en caso de exposiciones prolongadas [328,329]. En las últimas décadas, se han establecido tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales para la eliminación del fenol de los efluentes industriales. Por ejemplo, la adsorción, la oxidación química, la extracción, la ozonización, la destilación y los tratamientos electroquímicos [330–332]. No obstante, estas tecnologías presentan características intrínsecas indeseables, como baja eficiencia, alto costo, purificación incompleta y formación de subproductos dañinos [333].

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) basados en TiO_2 son una alternativa prometedora a los métodos convencionales de descontaminación gracias a su gran capacidad para transformar contaminantes orgánicos recalcitrantes en compuestos biodegradables o, incluso, mineralizarlos [44]. Sin embargo, este fotocatalizador muestra algunas desventajas que limitan su aplicación directa en los procesos industriales a gran escala. Por ejemplo, el uso de TiO_2 comercial (p. ej., P25), como suspensión en fotorreactores de lodos, implica el establecimiento de regímenes de flujo turbulento para evitar obstrucciones en condiciones de trabajo continuo y la pérdida de área fotoactiva debido a la agregación de partículas [334]. Además, se necesitan procedimientos económicamente costosos de filtración para reutilizar el

fotocatalizador y aislar el agua tratada, que podría contener titanio lixiviado [335].

Estos problemas se han resuelto parcialmente mediante el uso de fotorreactores de fase sólida estacionaria (SPS, siglas en inglés), donde la suspensión fotocatalítica de TiO_2 se inmoviliza en una superficie transparente fija, como la pared del reactor o una malla de fibra [234,336]. Sin embargo, la velocidad de reacción suele estar limitada por el transporte de masa del contaminante desde la fase móvil a la superficie del fotocatalizador. Por lo tanto, existe la necesidad de un reactor cuyo diseño no solo proporcione un contacto cercano entre el contaminante y la superficie del fotocatalizador, sino que, además, procure una alta proporción de fotocatalizador inmovilizado iluminado [337].

Como pudimos ver en los Capítulos 4 y 5, la tecnología núcleo@corteza constituye una opción prometedora para resolver algunas de estas limitaciones del TiO_2 como fotocatalizador. Así, el TiO_2 de tamaño nanométrico crece como una capa en la superficie de un material de núcleo específico, evitando la aglomeración de partículas de tamaño nanométrico y mejorando la recuperación del medio [169,338]. A pesar de la mejora significativa que representa la tecnología núcleo@corteza en comparación al TiO_2 de tamaño nanométrico no soportado, aún persisten varios problemas en el diseño de fotorreactores a gran escala. En este sentido, la distribución uniforme del fotocatalizador en el fotorreactor, la lixiviación parcial, y los procesos de separación para reciclar el fotocatalizador hacen que las aplicaciones prácticas sigan siendo complejas, operativamente complicadas, lentas y económicamente costosas [336,339,340]. Además, a pesar de que los ensamblajes de nanopartículas/nanoestructuras de TiO_2 en arquitecturas macroscópicas son una estrategia prometedora para la correcta separación del material fotoactivo del medio, su área fotoactiva

por unidad de masa del fotocatalizador se ve reducida. De hecho, en el Capítulo 5, se constató una reducción significativa del 97 % en el área fotoactiva al integrar nanocristales de TiO_2 en la superficie de hebras GW con dimensiones en la escala de micras, en contraste con el área que presentaba el fotocatalizador resultado de soportar estos mismos cristales en esferas de SiO_2 de dimensiones nanométricas [341].

Con estos antecedentes, el objetivo del presente trabajo fue diseñar y desarrollar un fotocatalizador heterogéneo novedoso, reciclable y robusto basado en TiO_2 de espesor fotoactivo óptimo y elevada superficie reactiva para ser implementado en un sistema de flujo continuo para la remediación fotocatalítica de aguas residuales.

En primer lugar, para superar las limitaciones que presenta el TiO_2 nanométrico, este se incorporó a un soporte heterogéneo macroscópico. Entre los diferentes soportes macroscópicos disponibles, seleccionamos la lana de vidrio (GW) comercial. Estas microfibras de GW una vez recubiertas de TiO_2 , se decoraron con esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ utilizando la tecnología núcleo@corteza desarrollada en el Capítulo 4, con el objetivo de aumentar la superficie fotoactiva de TiO_2 del nuevo fotocatalizador. Este proceso sintético dio lugar a una estructura cristalina que evita la lixiviación en los medios de reacción. Después de una extensa caracterización del nuevo fotocatalizador micrométrico, se demostró su eficiencia fotocatalítica en eliminación del azul de metileno (MB) como colorante modelo. Finalmente, se evaluó su capacidad de mineralización de fenol utilizando para ello un fotorreactor casero de fase sólida estacionaria.

7.2. Resultados y discusión

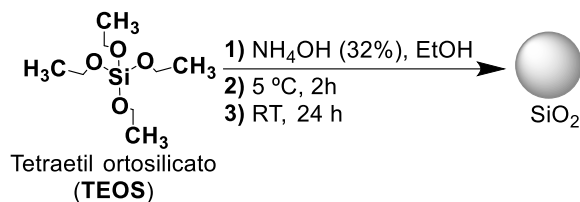
7.2.1. Síntesis y caracterización del composite de SiO₂-TiO₂

El composite SiO₂-TiO₂ se sintetizó de acuerdo con el Esquema 8. La síntesis del fotocatalizador SiO₂@TiO₂ procedió tal y como explicamos en el Capítulo 5 (ver Esquema 8A-B). Además, se llevaron a cabo las mismas aproximaciones geométricas para calcular la cantidad de precursor de TTIP necesario para la síntesis de cada fotocatalizador (ver apartado 5.4.3.1. de la sección experimental del Capítulo 5). Paralelamente, la GW se lavó y se recubrió con TiO₂ siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 5. La aproximación geométrica realizada para el cálculo del TTIP necesario en esta síntesis queda descrita en el apartado 7.4.2.1. de la sección experimental de este capítulo. A continuación, la GW recubierta de TiO₂ se decoró con las esferas de SiO₂@TiO₂ mediante un proceso que duró 20 h y prosiguió con su calcinación, ver Esquema 8C. Nuevamente, estimamos la relación esferas de SiO₂@TiO₂/GW en un intento de obtener una cobertura completa de la superficie (ver apartado 7.4.2.2. de la sección experimental de este capítulo). Los mejores resultados se encontraron cuando se empleó una cantidad ligeramente menor a esta relación. No obstante, el protocolo se mejoró con un segundo paso de decoración que resultó en un mayor número de esferas de SiO₂@TiO₂ en la superficie (Esquema 8D). Finalmente, el composite SiO₂-TiO₂ fue calcinado para lograr la fase fotoactiva anatasa del TiO₂.

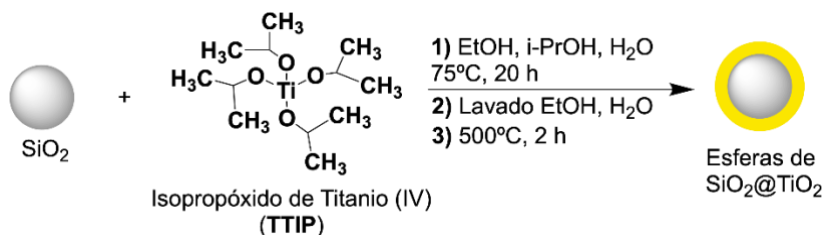
Las imágenes representativas de TEM para las partículas de SiO₂ demostraron que su geometría esférica se conservaba después del recubrimiento con TiO₂ (Figura 71). Además, la correspondiente distribución de tamaños mostró un diámetro promedio de 575 ± 16 nm para las esferas de SiO₂, que aumentó

hasta 619 ± 15 nm después del proceso de recubrimiento con TiO_2 .

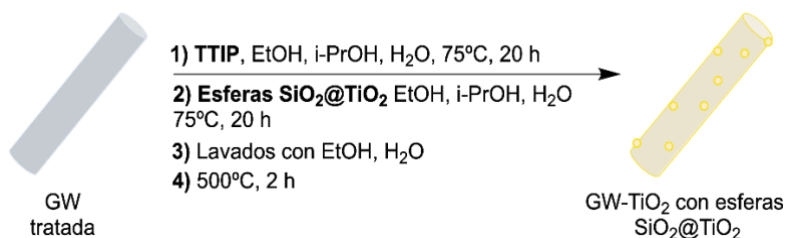
A)



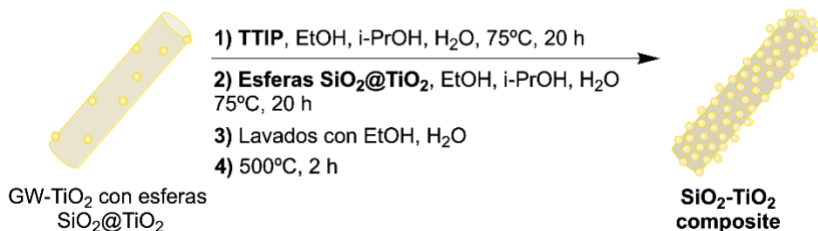
B)



C)



D)



Esquema 8. Síntesis del composite macroscópico de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

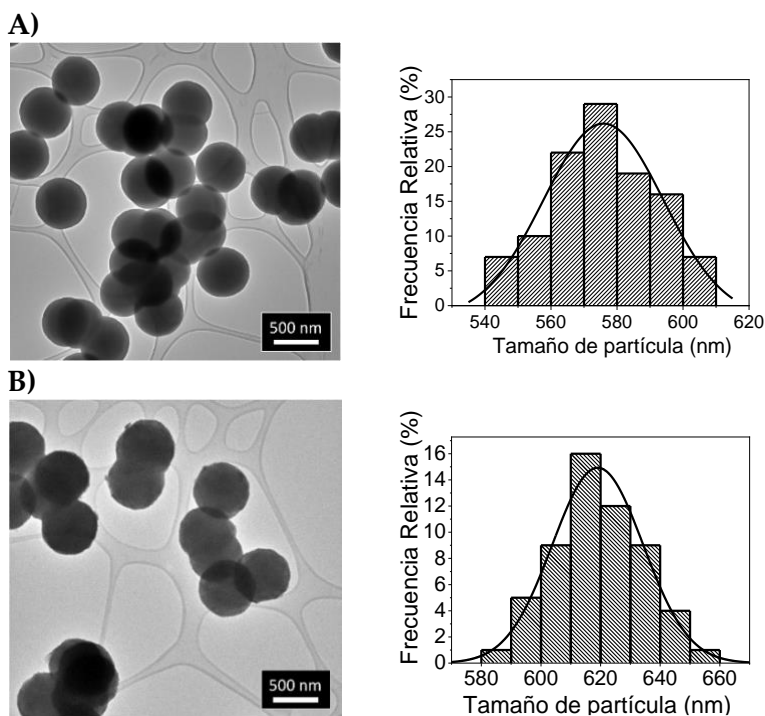


Figura 71. Imágenes de TEM y distribución de diámetros correspondiente a las partículas de SiO₂ (A) y SiO₂@TiO₂ (B).

La morfología y la estructura de la corteza de TiO₂ de las esferas de SiO₂@TiO₂ sintetizadas, junto con la del composite de SiO₂-TiO₂, se investigaron a través de FESEM. Las esferas de SiO₂ mostraron una superficie lisa (Figura 72A), mientras que la superficie de las partículas de SiO₂@TiO₂ es más rugosa debido a la capa homogénea de nanocristales de TiO₂ (Figura 72B). La GW prístina estaba compuesta por fibras cilíndricas de superficie lisa (Figura 72C) que, como se esperaba, aumentaron su textura y rugosidad después del proceso de recubrimiento con TiO₂ (Figura 72D). Para un análisis más profundo de la superficie del composite de SiO₂-TiO₂, se realizaron trincheras donde se evaluó el espesor de la corteza de TiO₂. En este sentido, la Figura 72E muestra la corteza de TiO₂ obtenida (espesor de aprox. 30 nm) sobre la GW del composite SiO₂-TiO₂. Como se esperaba, el

cuidadoso diseño del protocolo sintético resultó en un espesor de corteza de TiO_2 óptimo para descontaminación fotocatalítica de aguas residuales, tal y como concluimos en el Capítulo 4.

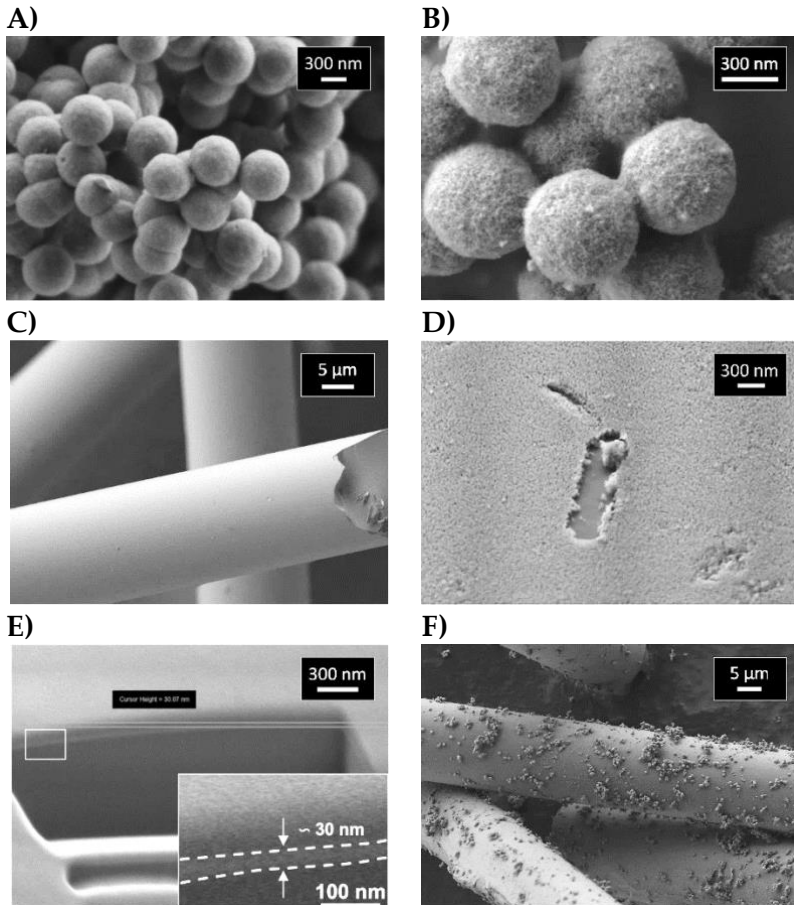


Figura 72. Imágenes obtenidas mediante FESEM de las partículas de SiO_2 (A), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (B), GW (C), corteza de TiO_2 en el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (D), trinchera realizada en la capa de TiO_2 del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante el FIB (E) y vista de las fibras del composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (F).

Finalmente, se encontró una concentración elevada de esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ decorando el composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, las cuales se distribuían homogéneamente por toda su superficie (Figura 72F).

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ de las esferas de SiO₂@TiO₂ (Figura 73A) mostró una curva tipo II e histéresis H3 generalmente encontrada para sólidos que consisten en agregados de partículas o cristales [211,293]. De hecho, debemos resaltar que el perfil de la isoterma es muy parecido al encontrado para los materiales de los capítulos anteriores. La isoterma encontrada para el composite SiO₂-TiO₂ presentó una forma similar a la de las partículas, probablemente por la presencia de nanocristales de TiO₂ aglomerados en su superficie (Figura 73B). Se estimó que el área BET de las esferas de SiO₂@TiO₂ era de 27.3 ± 0.1 m² g⁻¹. Por otro lado, el composite SiO₂-TiO₂ presentó una superficie BET de 0.9 m² g⁻¹ que, si bien es inferior a la de las esferas, supone una importante mejora respecto a la de la GW tratada y sin recubrir. De hecho, se calculó que la GW tratada y sin recubrir presentaba un área superficial de 0.09 m² g⁻¹, considerando para este cálculo que la GW es una fibra cilíndrica única. También se intentó medir la adsorción y desorción de N₂ para la GW, pero los resultados no fueron concluyentes. Así, este aumento se debe a la textura del recubrimiento de TiO₂ en la superficie de GW, pero también a la gran cantidad de esferas de SiO₂@TiO₂ que decoran la superficie el composite de SiO₂-TiO₂.

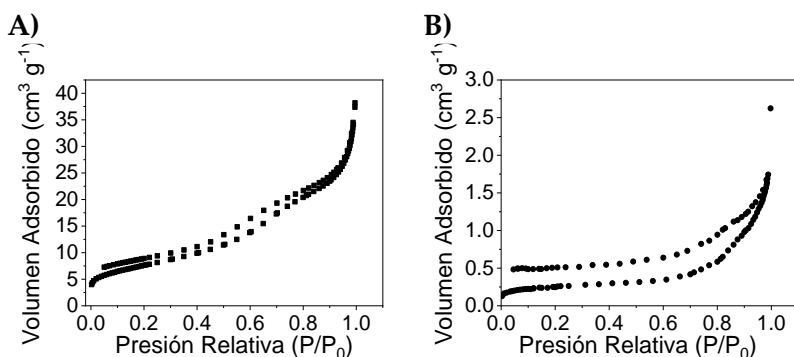


Figura 73. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ para las esferas de SiO₂@TiO₂ (A) y el composite de SiO₂-TiO₂ (B).

El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman confirmaron que el TiO_2 que forma la corteza de las esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ se encuentra en su fase cristalina anatasa (ver Figura 74). La Figura 74A muestra un pico ancho centrado en $2\theta = 22^\circ$ característico del SiO_2 amorfo. De hecho, los resultados obtenidos son análogos a los expuestos en el Capítulo 5. En el caso del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, la relación de masa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ estaba por debajo de la sensibilidad de los equipos por lo que no fueron capaces de revelar las señales de la fase anatasa del TiO_2 . No obstante, dado que el composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se ha sometido al mismo procedimiento de calcinación que las esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, se puede asumir con seguridad que el TiO_2 en la superficie del material compuesto ha cristalizado en la fase fotoactiva anatasa.

A)

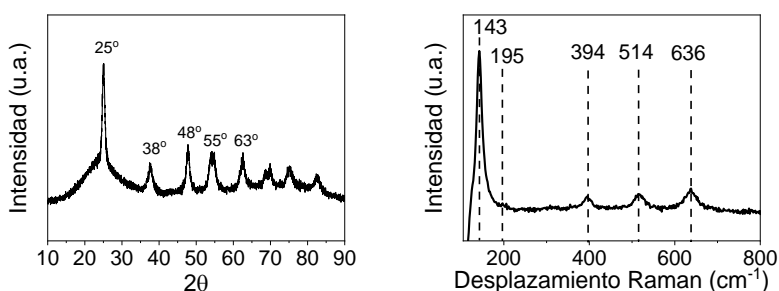


Figura 74. Difractogramas de Rayos X (izquierda) y espectros Raman (derecha) para las partículas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.

El análisis del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante HRTEM reveló que las esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ se encontraban unidas a la superficie de la GW mediante una fina capa de TiO_2 (Figura 75A-B). Además, confirmó la naturaleza cristalina del TiO_2 en el fotocatalizador final. De esta manera, se encontraron distancias interplanares de 0.374 nm, 0.259 nm y 0.219 nm en los nanocristales de TiO_2 , que corresponden a los planos de red (101), (103) y (004) de la anatasa (ver Figura 75C) [205]. Estos resultados son consistentes con los

obtenidos por el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), tal como muestra la Figura 75D.

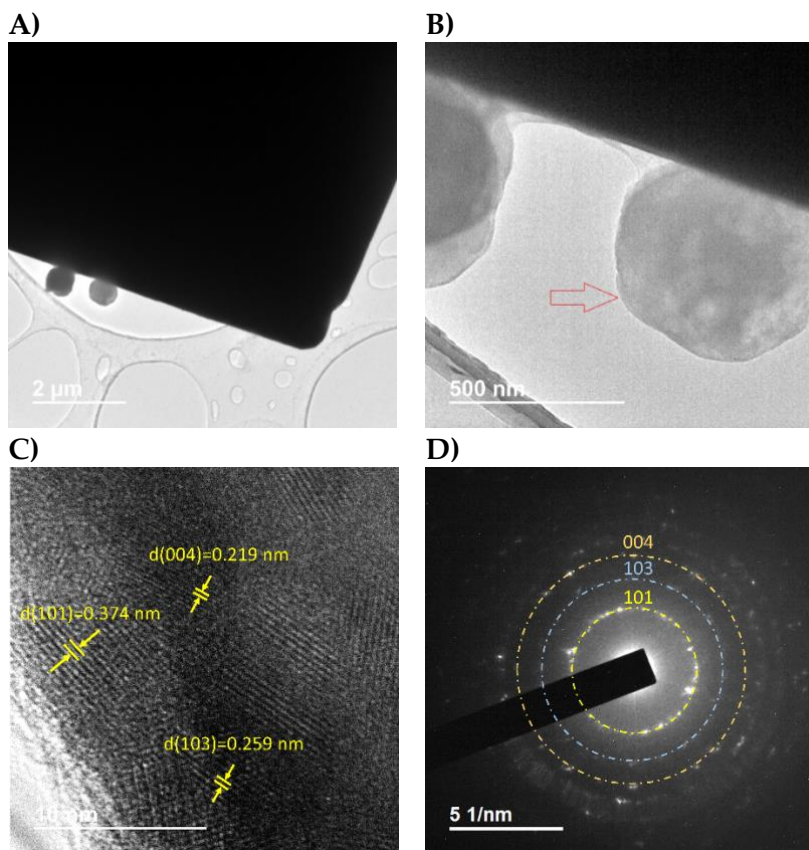


Figura 75. Imágenes obtenidas mediante HRTEM (A-C) y patrón SAED del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. La flecha roja señala la zona donde se realizó el análisis del patrón SAED.

Las propiedades ópticas del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se investigaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa y los resultados se representaron como la función de Kubelka-Munk frente a la longitud de onda [295]. Como se muestra en la Figura 76, el comportamiento óptico del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ no difirió del mostrado por las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ya que ambos presentaron una amplia banda de absorción desde 200 nm hasta 375 nm. Sin embargo, en comparación con el TiO_2 comercial no soportado,

las esferas y el composite mostraron un desplazamiento hacia el azul que podría deberse a la ligera diferencia en el tamaño del cristal de TiO_2 y la diferente capacidad de dispersión de la luz de las muestras, como se ha descrito anteriormente para materiales similares [174].

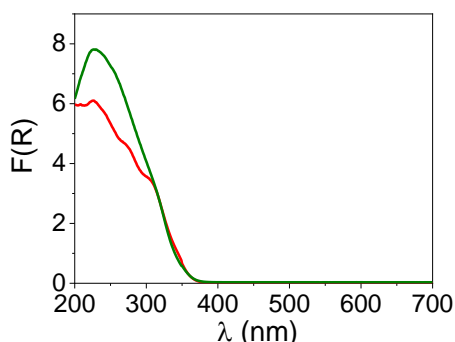


Figura 76. Espectro de reflectancia difusa de las esferas de $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ (línea roja) y del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Además, se realizó un extenso análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para investigar la naturaleza del enlace químico entre los elementos que conforman el composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y en las esferas de $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ (Figura 77).

Los espectros de nivel de núcleo de Si 2p del composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y la GW (Figura 77A) presentaron una componente principal a 102.7 eV, que se ajustó al ancho de la mitad del máximo (FWHM) I de 2.41 eV, y que se atribuyó al enlace Si-O-Si. Esta banda se presentaba a una energía de enlace (BE) ligeramente menor que la observada en el caso de las esferas $\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ y SiO_2 , las cuales presentaron una componente principal a 103.03 eV y 103.41 eV, respectivamente (FWHM III de 2.13 eV), que fue asignada al enlace Si-O-Si [175]. Además, el espectro del composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mostró una componente adicional (FWHM II = 1.70 eV) a 2.0 eV a menor BE, que podía atribuirse al enlace Si-O-Ti. Análogamente, el XPS para las

esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostró una componente adicional (FWHM IV = 1.89 eV) a 1.73 eV de BE inferior que indicó la formación de un enlace interfacial Si-O-Ti, como se ha publicado anteriormente para nanopartículas tipo $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [174,342]. La Figura 77B muestra los espectros para el nivel central O 1s de las diferentes componentes del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado. La componente V se localizó a 529.4 eV en el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y a 529.74 eV en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (FWHM de 1.75 eV). Se asignó al enlace Ti-O-Ti en comparación con el componente principal en el caso del TiO_2 (a 529.66 eV).

Además, el enlace Si-O-Si en los espectros de nivel de núcleo O 1s, tanto para el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ como para la GW, fue asignado a partir de la componente VII (532.2 eV, FWHM = 2.38 eV). Cabe resaltar que la ampliación de la señal del nivel central O 1s de la GW podría deberse al oxígeno no puente asignado como componente VIII [343]. Este ensanchamiento dificultó la asignación de la componente VI (530.4 eV, FWHM VI = 1.58 eV) en el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, la cual podría deberse a la presencia de Si-OH, Si-O-Ti y Ti-OH. Asimismo, el enlace Si-O-Si se asignó a la componente X (FWHM = 2.18 eV) tanto para las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (532.54 eV) como para las esferas de SiO_2 (532.78 eV). Finalmente, la asignación del enlace O 1s de la componente IX en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ podría ser engañoso porque los entornos de Si-O-Ti y Ti-OH podrían contribuir a la banda encontrada, ya que se espera que aparezcan con una energía de enlace similar en un óxido metálico mixto de SiO_2 y TiO_2 . [174] Finalmente, las componentes XI y XII (531.80 eV y 533.61 eV, respectivamente) se asignaron a las especies Ti-OH y al oxígeno no reticular (p. ej., agua adsorbida, oxígeno adsorbido), respectivamente [344,345].

Los espectros de nivel de núcleo Ti 2p del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y el TiO_2 (Figura 77C) surgieron como

una señal de doblete debido a la división por el efecto de spin del orbital. En los dos primeros casos, el $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ y el $Ti^{4+} 2p_{1/2}$ que se encontró a 458.11 eV y 463.84 eV, respectivamente, presentando una separación de 5.72 eV con una relación de área de 1:2. Ambos hechos apoyaron la presencia de la especie Ti^{4+} en la fase cristalina de la anatasa, de acuerdo con las señales correspondientes del TiO_2 (458.01 eV y 463.73 eV) [346]. Además, también se encontraron evidencias de un desdoblamiento de $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ para el estado de oxidación de Ti^{3+} con componentes centrados en 459.76 eV y 456.01 eV, respectivamente, que se atribuyeron al átomo de Ti en un enlace interfacial Si-O-Ti [342]. Sin embargo, estas señales también se encontraron para el TiO_2 , por lo que también se podrían atribuir a la presencia de una impureza de Ti_2O_3 en la superficie del material [347].

Los resultados obtenidos del análisis de los niveles centrales O 1s y Ti 2p, concordaron con los del nivel Si 2p. En general, el XPS del composite SiO_2-TiO_2 proporciona una evidencia del enlace Si-O-Ti y la fase cristalina anatasa del TiO_2 tanto en las esferas $SiO_2@TiO_2$, como en el composite SiO_2-TiO_2 . Las correcciones de carga espectral se llevaron a cabo haciendo referencia a las señales alifáticas del nivel central C 1s de las muestras al carbono adventicio a 284.5 eV (Figura 77D) [348].

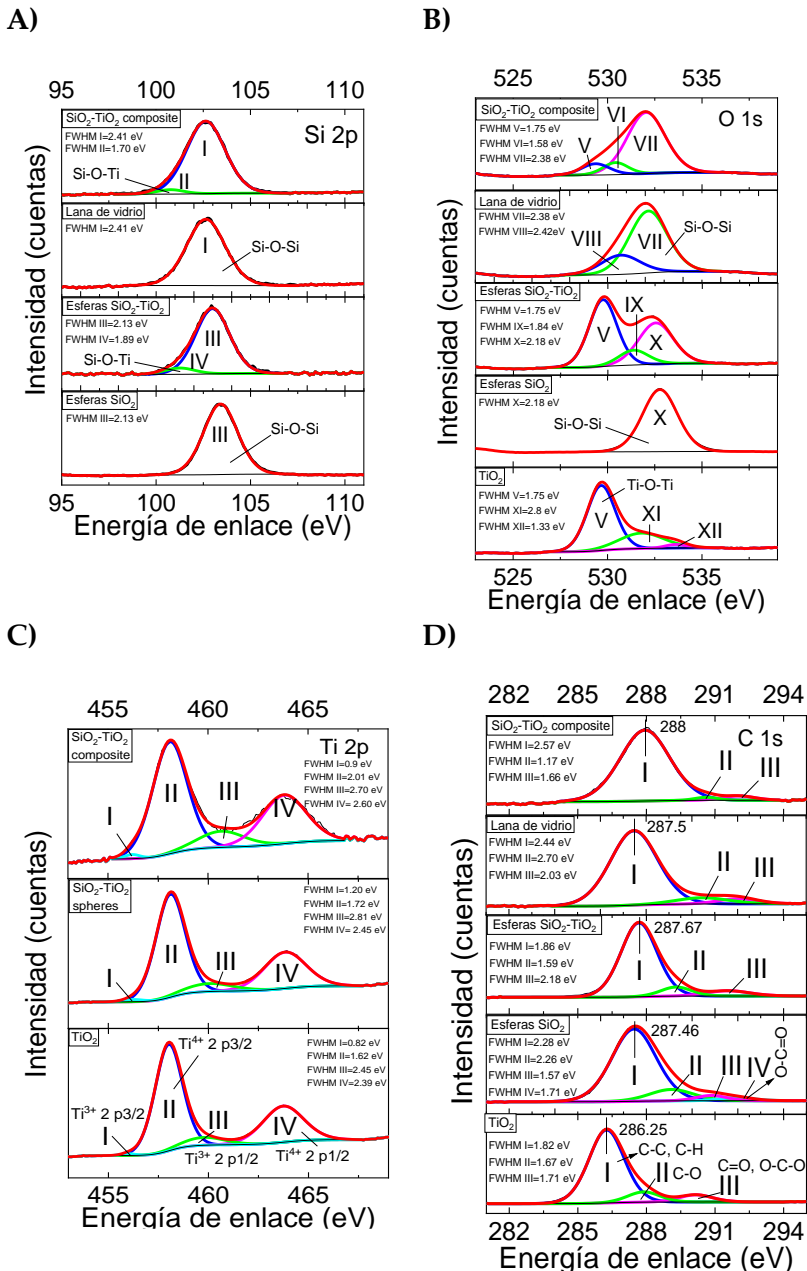


Figura 77. Espectros obtenidos por XPS del nivel central Si 2p (A), O 1s (B), Ti 2p (C) y C 1s (D) para el composite SiO₂-TiO₂, la GW, las partículas SiO₂@TiO₂, las partículas de SiO₂ y el TiO₂ no soportado.

Finalmente, a partir del análisis efectuado mediante ICP-OES se estimó que la carga de TiO_2 en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ era de 19.7 % TiO_2 (p/p), mientras que la del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ era del 1.1 % (p/p).

Tras la exhaustiva caracterización, se confirmó que tanto los núcleos de SiO_2 como la GW están uniformemente cubiertos por una capa de nanocristales de TiO_2 con un espesor de aprox. 30 nm. De hecho, este valor se establece como el espesor óptimo de la capa de TiO_2 para lograr una alta eficiencia fotocatalítica en los materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [168,172,173,175,203,338].

7.2.2. Estudio de la capacidad de adsorción del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

La capacidad de adsorción-desorción del azul de metileno (MB) en la superficie del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se analizó mediante espectroscopia UV-Vis antes de estudiar la degradación del MB utilizando este fotocatalizador en un fotoreactor en batch. Como se puede observar en la Figura 78, el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (17.5 mg mL^{-1}) es capaz de adsorber aproximadamente el 30% de este colorante a una concentración de $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$. El proceso de adsorción observado sigue un modelo de adsorción de monocapa basado en la isoterma de Langmuir [349]. En este sentido, los materiales de TiO_2 al pH experimental (aprox. pH 7) muestran valores negativos para su potencial ζ [350], mientras que el MB es un catión. Por lo tanto, la transferencia de MB desde la fase acuosa a la fase sólida continúa hasta alcanzar el equilibrio [351], lo que da lugar a una monocapa de MB en la superficie de TiO_2 y una cantidad residual de moléculas de MB en la disolución. Posteriormente, se realizó una prueba de desorción para garantizar la recuperación eficiente del MB desde la superficie del compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y

asegurar un balance de masas correcto (trazas punteadas de la Figura 78).

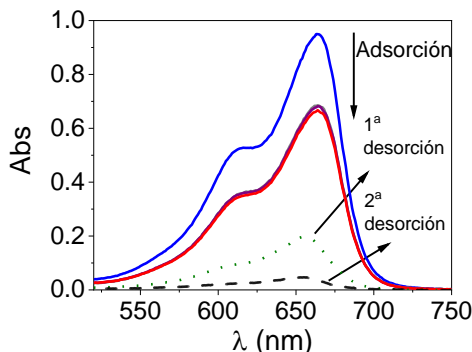


Figura 78. Variación del espectro de absorción de una disolución acuosa de MB (1.5×10^{-5} M, traza azul) después de 30 minutos (traza gris), 1 h (traza morada) y 2 h (traza roja) en presencia del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (17.5 mg mL^{-1}) en ausencia de luz (volumen total 4 mL). Las líneas punteadas representan la absorbancia del MB recuperado de la superficie del composite después del primer y segundo lavado, respectivamente, ambos con EtOH fresco (4 mL cada uno).

Aunque el MB es un catión tricíclico, también es muy soluble en agua; por lo tanto, podemos asumir con seguridad que este comportamiento podría extrapolarse a otros contaminantes orgánicos de tamaños similares y mayores, así como a aquellos con menor solubilidad en agua. Además, este comportamiento beneficia la eficiencia fotocatalítica del nuevo composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ debido a la reducción de la distancia entre la fuente de radicales y los contaminantes orgánicos.

Sin embargo, cuando se realizó el estudio de adsorción utilizando fenol (1×10^{-5} M) como el contaminante recalcitrante seleccionado, no se observó adsorción en el compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Por lo tanto, tanto los cromatogramas UPLC registrados como los espectros UV-Vis de las muestras tomadas en diferentes

momentos en condiciones de oscuridad no mostraron ningún cambio.

7.2.3. Evaluación de la capacidad fotocatalítica del composite de SiO₂-TiO₂

Inicialmente, se estudió la corriente fotogenerada por el fotocatalizador para proporcionar evidencias de la separación de cargas tras su interacción con la luz aplicada. Así, la curva de cronoamperometría obtenida del electrodo preparado con las esferas de SiO₂@TiO₂ confirmó la eficiencia del proceso de separación de cargas ($e-h^+$) en el fotocatalizador (Figura 79) [352,353]. Sin embargo, no se pudo estudiar la respuesta de la fotocorriente generada en el composite SiO₂-TiO₂ ya que la cantidad de TiO₂ estaba por debajo de la sensibilidad del equipo.

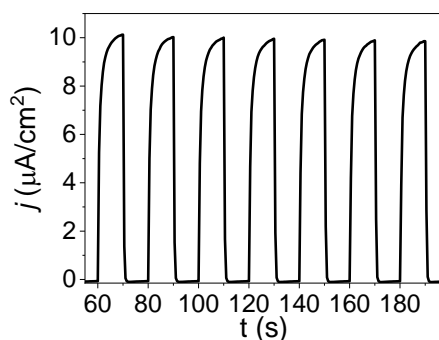


Figura 79. Curvas de densidad de fotocorriente en función del tiempo con ciclos de 20 segundos de encendido/apagado (on/off) de las esferas de SiO₂@TiO₂.

La actividad fotocatalítica del composite SiO₂-TiO₂ se evaluó inicialmente frente al MB como compuesto orgánico modelo utilizando para ello un fotorreactor en batch. Para ello, se irradiaron soluciones acuosas de MB (1.5×10^{-5} M) con luz

centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm en presencia del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (17.5 mg mL^{-1}). También se estudió la fotólisis del MB en ausencia del fotocatalizador como experimento control. Los experimentos fueron monitorizados por espectroscopía UV-vis siguiendo el pico de absorción a 664 nm del MB (Figura 80).

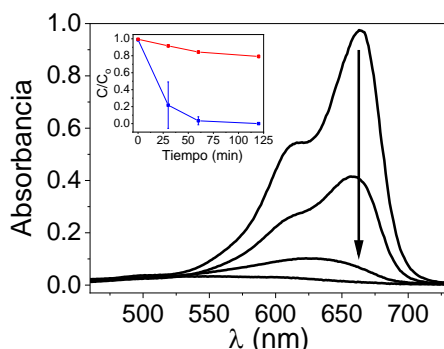


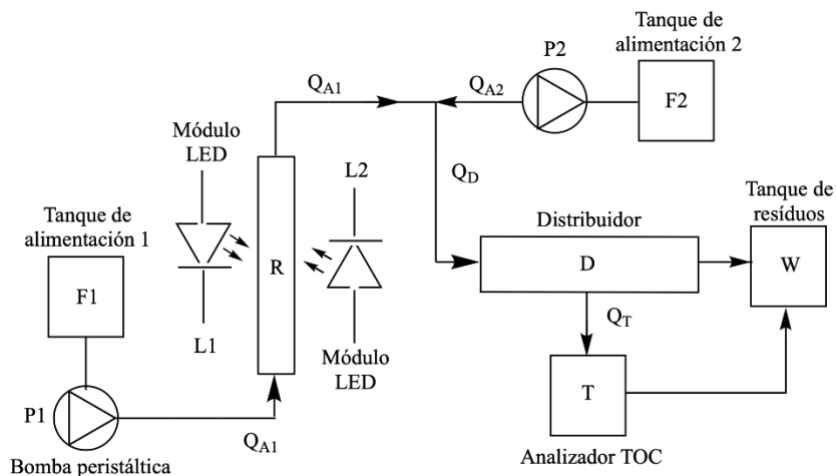
Figura 80. Espectro representativo de UV-Vis de la degradación fotocatalítica de una disolución acuosa aireada de MB (1.5×10^{-5} M) en presencia del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (17.5 mg mL^{-1}) a los 0, 30, 60 y 120 minutos de irradiación con luz UV-A de longitud de onda centrada en $\lambda_{em} = 352$ nm. Insert: Cinética de degradación del MB en presencia (●) y ausencia (■) del fotocatalizador $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

La degradación fotocatalítica mediada por el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ logró la eliminación del 80% de MB en los primeros 30 minutos, consiguiendo su eliminación total en 120 minutos (Figura 80); Mientras que la fotólisis directa de MB solo representó el 20% de la degradación observada en el mismo tiempo de irradiación. Estos resultados demostraron de manera inequívoca la actividad fotocatalítica del nuevo compuesto, independientemente del mecanismo de degradación del MB fotocatalizado.

7.2.4. Mineralización de fenol mediante el composite SiO₂-TiO₂ en un fotorreactor de flujo continuo

Una vez demostrada la actividad fotocatalítica del composite SiO₂-TiO₂ utilizando el MB como modelo de contaminante orgánico representativo, investigamos su potencial en un fotorreactor de flujo frente a fenol, un contaminante real recalcitrante. Por ello, se diseñó y construyó un fotorreactor de flujo continuo SPS (estacionario de fase sólida) a escala de laboratorio. El Esquema 9 muestra el diagrama del fotorreactor que se compone de una columna tubular de borosilicato de 35 cm³ (R) rodeada por dos módulos PCB independientes de LEDs UV-A ($\lambda_{em} = 365$ nm) (L1 y L2). Además, también incluye dos bombas peristálticas (P1 y P2) y dos tanques de alimentación: el tanque 1 (F1), que contiene el agua contaminada, y el tanque 2 (F2) que contiene agua Mili-Q; y un distribuidor (D) que inyecta la muestra tras su paso por el fotorreactor, en un analizador de carbono orgánico total (T). Finalmente, el volumen excedente del distribuidor (D), junto con el que ya ha sido analizado por el TOC, se desecha en el tanque de residuos (W). Este diseño ofrece una alta área fotocatalítica debido al sistema de iluminación eficiente y un mejor transporte de masa de contaminantes desde la fase acuosa a la superficie del fotocatalizador como resultado del contacto dentro del fotorreactor. El esquema de los módulos PCB de LEDs UV-A y las imágenes del fotorreactor en funcionamiento, se encuentran en la sección 8.2.3 del Capítulo 8.

El flujo volumétrico (Q_{A1}) que entra en la columna del fotorreactor (R) determina el tiempo de residencia (t_R) de la disolución. Sin embargo, la corriente que sale de la columna se encuentra con otra corriente regulada por otro flujo volumétrico de agua Mili-Q (Q_{A2}), que diluye la muestra antes de su inyección en el analizador continuo Mettler Toledo Portable TOC 450 a un flujo fijo (Q_T) de 20 mL min⁻¹.



Esquema 9. Diagrama del fotorreactor de flujo continuo a escala de laboratorio.

Se inyectó una disolución de fenol (1×10^{-5} M, 720 ppb de carbono orgánico total) preparada en agua Milli-Q a través de la columna del fotorreactor, que contenía 7.5 g del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Para optimizar el tiempo de residencia, se evaluaron cuatro regímenes diferentes (Tabla 9). Los resultados se muestran en la Figura 81.

Tabla 9. Regímenes de trabajo del fotorreactor de flujo continuo, flujos volumétricos (Q_{A1} y Q_{A2}), y tiempos correspondientes de residencia (t_R).

Regimen	Q_{A1} (mL min^{-1})	t_R (min)	Q_{A2} (mL min^{-1})
1	10.1	3.47	23.4
2	11.7	2.99	18.3
3	14.5	2.41	18.3
4	20.8	1.68	18.3

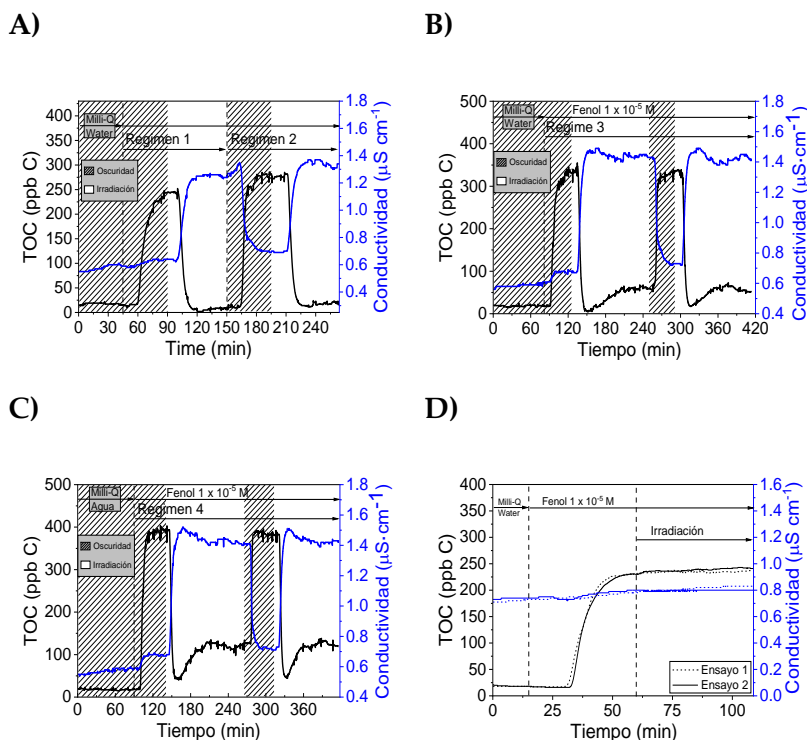


Figura 81. Mineralización fotocatalítica (negro) y evolución de la conductividad (azul) de una disolución acuosa de fenol ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) llevada a cabo en el fotorreactor de flujo continuo y con 7.5 g del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ bajo radiación UV-A ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$) según el régimen de trabajo 1 y 2 (A); régimen 3 (B) y régimen 4 (C). Fotólisis de una disolución acuosa de fenol ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) en el fotorreactor de flujo continuo, trabajando en régimen 1 y lleno con 7.5 g de lana de vidrio prístina (D).

La Figura 81A muestra los resultados obtenidos de manera secuencial para el régimen 1 y el régimen 2. Ambos regímenes mostraron resultados similares. Así, se produjo una caída drástica en la señal de TOC aproximadamente 15 minutos después de iniciar la irradiación hasta lograr la mineralización total de la solución de fenol, manteniéndose estable y por debajo de la línea base de agua Milli-Q durante el resto del tiempo de irradiación. En el régimen 1, la mineralización se logró en un tiempo de residencia de solo 3.47 minutos, mientras que en el

régimen 2, el tiempo de residencia fue de 2.99 minutos. Bajo el régimen 2, el flujo que llegaba al detector de TOC estaba menos diluido, aumentando en consecuencia la señal inicial de TOC. Además, la conductividad de las disoluciones de fenol también se midió *in situ* (ver línea azul en la Figura 81A). Se observó un pequeño aumento en la conductividad del agua a medida que disminuía la concentración de TOC, lo que podría explicarse por el equilibrio ácido-base del CO_2 generado. Las Figuras 81B y 81C muestran los resultados obtenidos para la mineralización de fenol bajo los regímenes 3 y 4, respectivamente, sin cambiar el fotocatalizador. Como era de esperar, debido a los tiempos de residencia más cortos (2.41 minutos y 1.68 minutos, respectivamente), el nivel final de mineralización alcanzado fue menor (18% y 40% de los valores iniciales, respectivamente). Sin embargo, en ambos casos, a pesar de una rápida disminución de la señal de TOC hasta casi alcanzar la mineralización total en los primeros minutos de irradiación, el valor del TOC aumentó nuevamente, alcanzando un plateau. Este incremento puede deberse a fotoproductos que permanecían adsorbidos sobre la superficie del compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Durante el tiempo de irradiación, estos subproductos se liberan lentamente a la disolución acuosa debido a los bajos tiempos de residencia en el fotorreactor. Por lo tanto, puede que no haya suficiente tiempo para eliminar estas moléculas, por lo que aumentan la señal de TOC con el tiempo. Los ciclos consecutivos de encendido/apagado de los sistemas de iluminación dieron resultados idénticos. Se debe mencionar que en el experimento control, en el que se reemplazó el fotocatalizador por GW pristina, no se observó mineralización (ver Figura 81D). Además, se llevaron a cabo análisis de XPS y FESEM del compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para evaluar la estabilidad del fotocatalizador. Ambos estudios revelaron la gran robustez del fotocatalizador, ya que el material permaneció inalterado durante su aplicación

fotocatalítica. Es importante mencionar que la oxidación del fenol hasta la mineralización total debe ocurrir siguiendo el mecanismo ya descrito en la literatura para el TiO_2 , ya que los soportes de SiO_2 son inertes y no alteran el mecanismo de acción del fotocatalizador TiO_2 [354].

Por lo tanto, todos los resultados han demostrado que el compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mantiene su actividad fotocatalítica durante la mineralización de aproximadamente 20 litros de disolución contaminada de fenol (1×10^{-5} M) debido a la naturaleza robusta del fotocatalizador en las condiciones de irradiación en un fotorreactor de flujo continuo. Ajustar los parámetros operativos, como el flujo de agua contaminada, la intensidad de la luz y la carga del fotocatalizador, permitió lograr la mineralización total de contaminantes orgánicos recalcitrantes en un tiempo corto.[355] De esta manera, se ha creado un fotocatalizador eficiente que puede ser utilizado en fotorreactores SPS de flujo continuo, al combinar un espesor óptimo de TiO_2 en GW como soporte macroscópico y microesferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para aumentar la superficie disponible.

7.3. Conclusiones

El composite de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se presenta como un nuevo fotocatalizador que supera las desventajas de los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales, así como las deficiencias de los materiales reportados basados en TiO_2 . Por ejemplo, el nuevo composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ofrece un espesor óptimo de la capa de TiO_2 (aprox. 30 nm), y su área fotocatalítica se ha aumentado mediante una estrategia innovadora. Para ello, el nuevo fotocatalizador se sintetizó uniendo esferas núcleo@corteza de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ micrométricas a un soporte de lana de vidrio (GW) recubierto con TiO_2 .

La alta eficiencia fotocatalítica del compuesto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se demostró al investigar la mineralización de una disolución de fenol (en el rango de ppm). A pesar de que el fenol no se adsorbe en el fotocatalizador, se mineralizó en 3.5 minutos en un régimen de flujo continuo.

Además, los resultados revelaron que este fotocatalizador se puede implementar fácilmente como un lecho fijo en fotorreactores de flujo continuo (SPS) a escala de planta para la remediación de aguas residuales, ya que su reutilización no requiere procedimientos de filtración y no libera TiO_2 .

7.4. Experimental

7.4.1. Síntesis del composite SiO₂-TiO₂

Los procesos de preparación de las esferas de SiO₂@TiO₂ y pretratamiento de la GW, fueron análogos a los descritos en el Capítulo 5.

La GW lavada se sometió a dos procedimientos consecutivos de recubrimiento con TiO₂ y decoración con esferas de SiO₂@TiO₂, según la siguiente metodología:

La lana de vidrio lavada (25.4 g) se suspendió en EtOH (1000 mL) y se calentó a 75 °C antes de agregar una disolución de TTIP (0.6 mL) en 2-propanol (16 mL) bajo agitación vigorosa. Tras 2 h a 75 °C, la reacción se llevó a cabo durante 20 h adicionales a esta temperatura bajo un flujo de aire humidificado de 1.5 L min⁻¹. Luego, se añadió una suspensión de las esferas de SiO₂@TiO₂ previamente sintetizadas (1.2 g) en EtOH (500 mL) a la mezcla de reacción, y se mantuvo a 75 °C bajo agitación vigorosa en un flujo de aire humidificado de 1.5 L min⁻¹ durante 20 h adicionales. El material resultante se filtró, se lavó con H₂O (150 mL) y EtOH (250 mL) y se secó a 100 °C durante la noche antes de calcinarlo a 500 °C durante 2 h, con un aumento de temperatura (desde la temperatura ambiente hasta 500 °C) a una velocidad de 10 °C min⁻¹. Este material recién sintetizado (24.2 g) se sometió a un segundo procedimiento consecutivo de recubrimiento con TiO₂, decoración con esferas de SiO₂@TiO₂ y calcinación para obtener el composite final SiO₂-TiO₂.

7.4.2. Cálculos teóricos

7.4.2.1. Estimación teórica para la síntesis de la capa de TiO₂ sobre la GW

Se estimó el TTIP necesario para obtener una capa de TiO₂ de aproximadamente 20 nm de espesor sobre la GW asumiendo que la GW es un cilindro geoméricamente perfecto. Los siguientes cálculos se refieren a 1 g de GW que presenta un diámetro de 20 μm (valor medio entre especificaciones: 15-25 μm).



Figura 82. Suposición de la forma geométrica de la GW como un cilindro perfecto.

Por lo tanto, calculamos el volumen correspondiente a 1 g de GW para luego calcular su superficie (nota: asumimos que 1 g de GW está hecho de una sola fibra cilíndrica y los dos extremos del cilindro no se han incluido para el cálculo de la superficie. Puesto que la GW se compone de SiO₂, la densidad de SiO₂ utilizada en los siguientes cálculos es la misma que se utilizó anteriormente.

$$V_{GW} = \frac{1 \text{ g}}{2.2 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$\text{Volumen del cilindro: } V = h\pi r^2$$

$$h_{GW} = \frac{4.54 \times 10^{-7} \text{ m}^3}{\pi \times (10 \times 10^{-6})^2 \text{ m}^2} = 1432.4 \text{ m}$$

$$\text{Superficie del cilindro: } S = 2\pi rh$$

$$S_{GW} = 2\pi \times 10 \times 10^{-6} \text{ m} \times 1432.4 \text{ m} = 0.09 \text{ m}^2$$

Ahora, considerando la superficie calculada para el GW, calculamos el volumen de TiO_2 necesario para lograr un espesor mejorado de 20 nm.

$$V_{TiO_2} = S \times h_{TiO_2} = 0.09 \text{ m}^2 \times 20 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.80 \times 10^{-9} \text{ m}^3$$

Finalmente, con este valor podemos calcular los moles de TiO_2 necesarios para obtener el incremento de espesor deseado y el volumen de TTIP necesario para lograr este objetivo (por g de GW).

$$\begin{aligned} m_{TiO_2} &= V_{TiO_2} \times d_{TiO_2} = 1.80 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \times 3.90 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \\ &= 7.02 \times 10^{-3} \text{ g de } TiO_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles}_{TiO_2} &= 7.02 \times 10^{-3} \text{ g de } TiO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } TiO_2}{79.86 \text{ g de } TiO_2} \\ &= 8.80 \times 10^{-5} \text{ moles de } TiO_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles}_{TTIP} &= 8.80 \times 10^{-5} \text{ mol } TiO_2 \times \frac{1 \text{ mol TTIP}}{1 \text{ mol } TiO_2} \\ &\times \frac{284.2 \text{ g de TTIP}}{1 \text{ mol TTIP}} \times \frac{1 \text{ mL TTIP}}{0.937 \text{ g TTIP}} \\ &= 0.027 \text{ mL de TTIP} \end{aligned}$$

7.4.2.2. Estimaciones teóricas para la decoración de la GW con las esferas de $SiO_2@TiO_2$.

Para calcular el número de esferas de $SiO_2@TiO_2$ necesarias para decorar la superficie de GW estimamos la superficie ocupada por las esferas (suponemos que una esfera de $SiO_2@TiO_2$ ocupa una superficie equivalente a un cuadrado de 615 nm de lado).

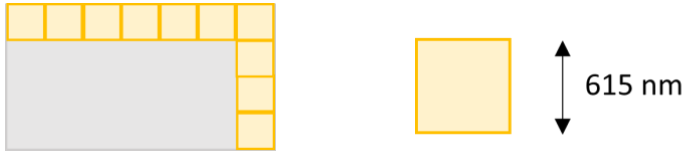


Figura 83. Formas geométricas asumidas para la superficie de la GW (izq.) y las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (dcha.) equivalentes a un cuadrado perfecto.

El número de esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para cubrir la superficie de la GW (ver apartado anterior: $0.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) se estima de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Número de esferas} &= \frac{0.09 \text{ m}^2}{(615 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2 \text{ esferas}^{-1}} \\ &= 2.38 \times 10^{11} \text{ esferas} \end{aligned}$$

Ahora, calculamos el número total de esferas:

$$\begin{aligned} V_T &= \text{número de esferas} \times V_{\text{esferas}} \\ &= 2.38 \times 10^{11} \text{ esferas} \times 1.22 \times 10^{-19} \text{ m}^3/\text{esfera} \\ &= 2.90 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Luego, para convertir este volumen en la masa de las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, calculamos una nueva densidad para las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Por lo tanto, necesitamos calcular la masa de los núcleos de SiO_2 y la corteza de TiO_2 para determinar la masa total de una esfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, luego la "nueva densidad" para una esfera de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ se estima de la siguiente manera:

$$V_{\text{SiO}_2} = 9.95 \times 10^{-20} \text{ m}^3/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera}$$

$$V_{\text{SiO}_2-\text{TiO}_2} = 1.22 \times 10^{-19} \text{ m}^3/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera}$$

$$V_{\text{TiO}_2} = V_{\text{SiO}_2@\text{TiO}_2} - V_{\text{SiO}_2} = 2.25 \times 10^{-20} \text{ m}^3/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{SiO}_2} &= V_{\text{SiO}_2} \times d_{\text{SiO}_2} \\ &= 9.95 \times 10^{-20} \text{ m}^3/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera} \\ &\quad \times 2.2 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \\ &= 2.19 \times 10^{-13} \text{ g}/\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 \text{ esfera} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{TiO_2} &= V_{TiO_2} \times d_{TiO_2} \\
 &= 2.25 \times 10^{-20} \text{ m}^3 / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera} \\
 &\quad \times 3.9 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \\
 &= 8.78 \times 10^{-14} \text{ g} / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{SiO_2@TiO_2} &= 2.19 \times 10^{-13} \text{ g} / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera} \\
 &\quad + 8.78 \times 10^{-14} \text{ g} / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera} \\
 &= 3.07 \times 10^{-13} \text{ g} / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_{SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}} &= \frac{m_{SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}}}{V_{SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}}} \\
 &= \frac{3.07 \times 10^{-13} \text{ g} / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}}{1.22 \times 10^{-19} \text{ m}^3 / SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}} \\
 &= 2.51 \times 10^6 \text{ g} / \text{m}^3
 \end{aligned}$$

Finalmente, la masa de esferas de $SiO_2@TiO_2$ fue:

$$\begin{aligned}
 m_{SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}} &= V_T \times d_{SiO_2@TiO_2 \text{ esfera}} \\
 &= 2.90 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \times 2.51 \times 10^6 \text{ g} / \text{m}^3 = 0.073 \text{ g}
 \end{aligned}$$

7.4.3. Análisis de la capacidad de adsorción-desorción del composite SiO_2-TiO_2

La adsorción de MB en la superficie del composite SiO_2-TiO_2 se evaluó de acuerdo con el siguiente procedimiento: se mantuvo una suspensión ($17.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 70 mg) del composite SiO_2-TiO_2 en una disolución acuosa de MB ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, 4 mL) en ausencia de luz durante 2 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se tomaron alícuotas de la mezcla que se filtraron con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE de 13 mm con poros de $0.22 \text{ } \mu\text{m}$, y se registró la absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis después de 30, 60 y 120 min. Se utilizó como referencia el espectro de una disolución acuosa de MB ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

La desorción de MB del material se evaluó utilizando etanol como disolvente de desorción. Tras 2 horas en oscuridad, se retiró el composite SiO₂-TiO₂ de la mezcla de reacción y se lavó con etanol durante 1 hora (2x4 mL). Luego, la disolución etanólica se filtró con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE de 13 mm con poros de 0.22 μm, y se registró la absorbancia en el espectrofotómetro UV-vis.

La adsorción de fenol en el composite SiO₂-TiO₂ se estudió utilizando el mismo procedimiento descrito para MB. Para ello, se mantuvo una suspensión del composite SiO₂-TiO₂ (17.5 mg·mL⁻¹, 70 mg) en una disolución acuosa de P (10⁻⁵ M, 4 mL) en la oscuridad durante 2 horas a 25 °C. En este caso, las alícuotas se monitorizan tanto utilizando el espectrofotómetro UV-vis como el UPLC con un detector UV ajustable. Así, se llevó a cabo el análisis UPLC con una columna ACQUITY UPLC BEH C18 de 1.7 μm y 100 mm de longitud. La fase móvil se mantuvo en 0.5 mL min⁻¹ con una mezcla isocrática del 70 % de agua (1% de ácido fórmico) y el 30 % de acetonitrilo. Se inyectaron alícuotas de 5 μL, y el rango de longitud de onda de detección se seleccionó desde 210 nm hasta 400 nm.

7.4.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica del composite SiO₂-TiO₂

La actividad fotocatalítica del composite SiO₂-TiO₂ se evaluó a temperatura ambiente en el fotorreactor Luzchem con 8 lámparas de longitud de onda máxima de emisión de 352 nm y una potencia de 8 W cada una. Las muestras se colocaron a aproximadamente 10 cm de las lámparas (la intensidad de la luz fue de 3.8 mW cm⁻²). En una prueba fotocatalítica típica, diferentes mezclas acuosas (4 mL cada una) de MB (1.5x10⁻⁵ M) en presencia del composite SiO₂-TiO₂ (17.5 mg·mL⁻¹) se

irradiaron en tubos de vidrio de 1.5 cm de diámetro interno, a temperatura ambiente (25 °C). La fotodegradación de MB se monitorizó a diferentes tiempos de irradiación (hasta 2 horas) mediante análisis UV-Vis. Finalmente, el composite SiO₂-TiO₂ se sometió al método de desorción descrito anteriormente para asegurar el balance de masas.

Además, una disolución acuosa de MB (1.5×10^{-5} M) se sometió al mismo procedimiento de irradiación en ausencia del fotocatalizador para evaluar la fotólisis directa.

7.4.5. Medidas de corriente fotogenerada

La medida de la corriente fotogenerada se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental del Capítulo 4.

7.4.6. Mineralización de fenol por el composite SiO₂-TiO₂ en un fotoreactor SPS de flujo continuo

La mineralización de una disolución de fenol (10^{-5} M) en agua Milli-Q se evaluó a temperatura ambiente (25°C) en un fotoreactor de flujo continuo portátil de 35 cm³ lleno con 7.5 g del composite SiO₂-TiO₂. El progreso de la mineralización se monitorizó *in situ* con un Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC, Mettler Toledo Portable TOC 450) acoplado al fotoreactor de vidrio tubular. Para este propósito, se circuló agua Milli-Q a través del fotoreactor a una velocidad de 10 mL min⁻¹, y se midió una línea de base durante 45 minutos para asegurar un flujo estacionario en ausencia de luz. Luego, el valor del TOC de la disolución de fenol (720 ppb de C) se monitorizó durante 45 minutos en las mismas condiciones para asegurar la

estabilización del TOC antes de encender el sistema de irradiación LED. Se utilizaron dos estructuras de PCB de LED caseras con 40 LEDs UV de un solo color, de 800 mW cada uno, con una banda de irradiación centrada en $\lambda_{em} = 365$ nm. El fotorreactor de vidrio tubular se colocó entre las dos estructuras de PCB de LED a una distancia de aproximadamente 1.5 cm de cada una (la intensidad de luz de cada PCB de LED a esta distancia del fotorreactor de vidrio tubular era de 160 mW/cm²).

Capítulo 8

Instrumentación

8.1. Técnicas e instrumentos caracterización

8.1.1. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se registraron en un Flash JEM-1400 con un voltaje de aceleración de 120 kV. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se registraron en un JEM-2100F cuyo voltaje de aceleración se ajustó a 200 kV. Este microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo (FEG) para imágenes de alta resolución, una unidad STEM que presenta dos detectores para análisis de campo claro y campo oscuro (HAADF) y un detector de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) X-Max 80 de Oxford Instruments. Las muestras de TEM se prepararon como una suspensión sólida sobre una rejilla de cobre (malla 300) con una película de carbono.

8.1.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se ha utilizado para proporcionar imágenes de la superficie de las muestras, trabajando en un rango de 1 a 20 kV como voltaje de aceleración. Así, las imágenes se registraron en un ZEISS-ULTRA 55 el cual está provisto de los siguientes detectores:

- *Detector de Electrones Secundarios (SE)*: Este provee imágenes detalladas de la topología superficial de la muestra.
- *Detector secundario in lens*: Consigue imágenes de alta resolución trabajando con electrones secundarios de baja energía, lo que garantiza la estabilidad de las muestras sensibles al haz.

- *Detector de electrones retrodispersados (AsB)*: Es sensible a la variación del número atómico en los elementos presentes en la muestra; por lo tanto, se utiliza para observar cambios en la composición química de la muestra.
- *Detector de electrones retrodispersados in lens (EsB)*: Proporciona una señal de electrones retrodispersados pura sin contaminación de electrones secundarios con un potencial de aceleración muy bajo. Da un contraste Z más alto que cualquier otro detector de retrodispersión, y es el único que puede seleccionar los electrones según su energía, lo que permite la diferenciación entre elementos.
- *Detector de energía dispersive de Rayos-X (EDS)*: Proporciona un análisis elemental de la superficie de la muestra, ya que recibe rayos X dispersados selectivamente de la muestra de estudio.

Las imágenes de alta resolución se registraron en un ZEISS-GEMINI 500 (HRFESEM) el cual proporciona una respuesta de alta resolución a voltajes bajos en el rango de 0.7 a 7 kV, como voltaje de aceleración.

Las muestras se depositaron como una dispersión sólida sobre un soporte de aluminio y se fijaron con una mezcla de cemento de carbón en 2-propanol.

8.1.3. Microscopía de haz de iones focalizados

El microscopio de haz de iones focalizados (FIB) incorpora un microscopio de doble haz compuesto por un FESEM con un microscopio de haz de iones de galio focalizado. El uso de iones de Ga^+ produce la ruptura de los enlaces químicos y la ionización de los átomos del sustrato. Dado que el haz de iones se puede enfocar y monitorizar, el efecto modifica la estructura de la muestra a escala nanométrica produciendo cortes y zanjas para obtener información de la matriz de las muestras. Las imágenes obtenidas de FIB presentan la misma calidad de detalle obtenida por el microscopio FESEM debido al doble haz incorporado en el microscopio. Las muestras se prepararon como se describió anteriormente, donde se utilizó un soporte de aluminio y cemento de carbón.

8.1.4. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de Rayos X (XRD) de las muestras se llevó a cabo en un sistema radiactivo de rayos X CUBIX XRD DY0822 de PANalytical Ltd. a una velocidad de barrido de $0.5^\circ \text{min}^{-1}$, operado a 30 mA y 40 kV usando radiación de rayos X $\text{K}\alpha$ filtrada por un filtro de Ni-Cu ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$) para determinar la fase cristalina de las diferentes muestras.

8.1.5. Área superficial y distribución de tamaño de poro

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras se determinaron en un equipo de área superficial ASAP2420 BET de Micrometrics Ltd. Se utilizó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para los cálculos del área superficial específica (SSA). La distribución del tamaño de poro

se determinó mediante el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Las muestras se prepararon como un polvo molido.

8.1.6. Espectroscopía de absorbanza de UV-Vis

Se empleó un espectrofotómetro Cary-50 de Variant Factory Ltd. para registrar los espectros de absorbanza UV-Visible (UV-Vis) de las muestras. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de camino óptico, en el rango de 0.1 a 1 unidades de absorbanza en el rango de 200 a 800 nm. Las muestras se prepararon en disolución o en suspensión, respectivamente.

8.1.7. Espectroscopía de reflectancia difusa

Los datos de espectroscopía de reflectancia difusa se registraron utilizando un espectrofotómetro Cary-5000 UV-Vis de Variant Factory Ltd.

La estimación del espacio entre bandas se realizó a través de la función Kubelka-Munk junto con el gráfico de Tauc.[214] Los respectivos espectros de absorción de cada muestra se transformaron en unidades Kubelka-Munk en función de la relación $(\alpha hv)^{1/2} = k(hv - E_{bg})$ según:

- La variable $(\alpha hv)^{1/2}$ se seleccionó como la ordenada "y", donde α representa el valor de absorbanza UV-Vis.
- La variable hv fue elegida para la abscisa "x", donde h representa la constante de Plank (6.63×10^{-34} Joule s^{-1}), c se refiere a la velocidad de la luz (3.0×10^8 m s^{-1}) y v representa la frecuencia de la radiación, $v = c/\lambda$.

En cuanto a la gráfica de Tauc, se debe considerar la sección recta cerca de la región del punto de inflexión en el espectro DR. La

intersección de la recta resultante $((\alpha h\nu)^{1/2} = Ah\nu - B)$ con el eje de la abscisa $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ da lugar a $E_{bg} = h\nu$. Las muestras fueron molidas y prensadas consecutivamente sobre un soporte específico para el análisis.

8.1.8. Espectroscopía Raman

El análisis Raman se basa en la luz dispersada por un material después de que lo alcance una luz monocromática. Así, la luz se dispersa de forma inelástica debido a su interacción con los estados vibracionales de la muestra, lo que provoca un ligero cambio de frecuencia en la luz dispersada en comparación con la luz monocromática inicial. Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material.

Los espectros Raman registrados a temperatura ambiente con un láser de excitación HPNIR de 514.5 y 785 nm en un espectrómetro Renishaw in via Reflex Raman equipado con un microscopio Olympus y un detector de cámara CCD. La potencia del láser en la muestra fue de 15 mW y se tomaron un total de 20 adquisiciones para cada espectro. Las muestras se prepararon como un polvo fino para el análisis Raman.

8.1.9. Medidas de campo magnético

El campo magnético de las muestras fue medido por la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona en un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL acoplado a un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Las muestras magnéticas se prepararon como polvo molido antes del análisis VSM.

8.1.10. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Las muestras se sometieron a un análisis de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para estudiar su eficiencia en la producción de especies radicales. Los análisis de EPR se realizaron en un instrumento Bruker EMX-12 que opera en banda X a 9.5 GHz, amplitud de modulación de 1 G y frecuencia de modulación de 100 KHz. Todos los experimentos de EPR se llevaron a cabo a temperatura ambiente y los datos se trataron con el software WinSIM. 2,2-Dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole 1-oxide (DMPO) fue utilizado como una trampa de radicales para poder detectar el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el superóxido de oxígeno/el radical hidroperóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2\text{H}$) y el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), mediante la formación de los aductos de spin DMPO-OH, DMPO-OOH and DMPO-SO₄, respectivamente [315,316].

En un experiment típico para la detección de $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$: una suspensión acuosa (1 mg mL^{-1}) del material de estudio fue preparada en presencia de DMPO (10 mM) y en presencia o ausencia de PMS (0.22 mM) o H_2O_2 (2.2 mM) como promotores de radicales, bajo atmósfera de N_2 . Luego, la mezcla se colocó en una celda plana de cuarzo Bruker. Los espectros EPR se midieron primero en ausencia de luz y segundo durante la irradiación.

Por otro lado, la detección de los radicales $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2\text{H}$ se llevó a cabo mediante una suspensión (1 mg mL^{-1}) del material de estudio en EtOH:H₂O (4:1) en presencia de DMPO (10 mM).

Todas las irradiaciones para el estudio EPR se realizaron con una lámpara de arco corto de mercurio HBO de 50 W con filtro de corte de 380 nm.

8.1.11. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) tiene como objetivo estudiar los procesos de descomposición térmica de la materia orgánica en función de la atmósfera y la temperatura a la que se expone. Los análisis de TGA se realizaron en un analizador NETZSCH Jupiter STA 449 F3 TGA. En una experiencia típica, las muestras preparadas en forma de polvo se sometieron a una rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 25 hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un flujo de aire de 30 mL min^{-1} bajo condiciones atmosféricas normales. Se determinó la variación de masa orgánica en el rango de temperatura seleccionado. Las muestras se prepararon como un polvo molido.

8.1.12. Espectroscopía de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente

La emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utiliza plasma acoplado inductivamente para producir electrones e iones excitados a partir de la muestra seleccionada que emiten radiación electromagnética a una longitud de onda específica característica de un elemento en particular. Los analitos se ionizan generando sus espectros de emisión atómica, cuya intensidad está directamente relacionada con la concentración del elemento a estudiar.

El análisis ICP-OES se realizó en un sistema iCAP PRO ICP-OES de Thermo Scientific. La preparación de las muestras para el análisis ICP-OES se realizó de la siguiente manera: se disgregaron 30 mg de cada muestra con 5 mL de una disolución ácida $3:1:1/\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ durante 24 h a temperatura ambiente. Luego, la disolución preparada se diluyó hasta 60 mL con agua mili-Q antes de ser sometida al análisis.

8.1.13. Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X

El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utiliza rayos X para interactuar con la superficie de la muestra liberando electrones, cuya energía se midió para determinar la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de la muestra. El análisis XPS de las muestras se realizó utilizando un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 MCD-9 utilizando radiación monocromática de rayos X Al K α (1486.6 eV). La energía de paso fue de 30 eV y la potencia de rayos X fue de 100 W. Todos los experimentos se realizaron en condiciones de alto vacío. El tratamiento de los espectros se realizó utilizando el software CASA. Las energías de enlace (BE) se referenciaron al carbono adventicio (C1s a 284.5 eV).

8.1.14. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón utiliza las características magnéticas del núcleo atómico de ^1H para determinar la estructura química y los grupos funcionales que constituyen las moléculas orgánicas de estudio. Los espectros de RMN se registraron en un NMR Advance III de 300 MHz de Bruker. Las muestras se disolvieron con disolventes deuterados, el desplazamiento químico (δ) se expresó en ppm y los valores de acoplamiento (J) fueron indicados en Hz.

8.2. Técnicas e instrumentos de análisis

8.2.1. Análisis de cromatografía líquida de alta eficacia

El análisis de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) se utiliza para la separación de pequeñas moléculas orgánicas. Las muestras líquidas se inyectaron en el sistema HPLC donde una columna de gel de sílice separa las diferentes moléculas orgánicas que constituyen la muestra inicial para finalmente ser identificadas por un detector específico.

Los análisis HPLC fueron realizados por un modelo LC Agilent 1220 Infinity con bomba cuaternaria G4290B, detector de fotodiodo G4290B y detección de longitud de onda de 200 a 360 nm, y un modelo Agilent Serie 1100 con bomba cuaternaria G1311 A, detector de matriz de fotodiodo G1315B con detección de longitud de onda de 200 nm a 600 nm, inyector automático de líquidos estándar G1313 A y desgasificador G1322 A. Una Columna Mediterranean Sea 18 (25 cm × 0.46 cm, 5 μm particle size) fue utilizada para los estudios de HPLC. La fase móvil se fijó a 1.5 mL min⁻¹ con una mezcla isocrática de agua a pH 3 (55 %) y acetonitrilo (45 %). Se inyectaron alícuotas de 90 μL y el detector se fijó a 215 nm. Todas las muestras fueron filtradas con un filtro de jeringa CLARIFY-PTFE 13 mm de 0.22 μm de poro antes del análisis de HPLC.

8.2.2. Análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento

El análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento (UPLC) es análogo al análisis de HPLC ya que se utiliza para la separación de moléculas orgánicas. Sin embargo, la diferencia entre ambos radica en que el análisis por UPLC se caracteriza por

ofrecer mejor resolución, mayor velocidad, mayor sensibilidad y menor consumo de solvente en comparación con HPLC.

Los análisis por UPLC fueron realizados por un modelo Flexar UPLC FX-10 de Perkin Elmer y equipado por un detector de UV-Vis y una columna ACQUITY UPLC BEH C18 de 1.7 μm y 100 mm de longitud. La fase móvil se mantuvo en 0.5 mL min^{-1} con una mezcla isocrática del 70 % de agua (1% de ácido fórmico) y el 30 % de acetonitrilo. Se inyectaron alícuotas de 5 μL , y el rango de longitud de onda de detección se seleccionó desde 210 nm hasta 400 nm.

8.3. Fotorreactores

En esta tesis doctoral se han utilizado dos tipos de fotorreactores:

8.3.1. Fotorreactor LuzChem

Fotorreactor LuzChem modelo LZC-4V equipado con 8 lámparas halógenas de Xe de 8 W cada una y que emiten luz con $\lambda_{em} = 352$ nm, ver Figura 84. Este fotorreactor se utilizó en las irradiaciones de los capítulos 4, 6 y 7.



Figura 84. Fotorreactor LuzChem modelo LZC-4V equipado con 8 lámparas halógenas de Xe de 8 W cada una y que emiten luz con $\lambda_{em} = 352$ nm

8.3.2. Fotorreactor LED de fabricación casera

Fotorreactor LED de fabricación casera construido con 2.5 m de cinta de LEDs azules Samsung SMD5630 IP20 de 15 W m⁻¹ instalados en forma de espiral (ver Figura 85) y con una banda de irradiación centrada en $\lambda_{em} = 450$ nm. Este fotorreactor se utilizó en el capítulo 3.



Figura 85. Fotorreactor LED de fabricación casera constituido por una cinta de 2.5 m de LEDs azules con la banda de emisión centrada en $\lambda_{em} = 450$ nm.

8.3.3. Esquema de los módulos LED PCB y fotorreactor casero SPS de flujo continuo

Módulos PCB independientes de LEDs UV-A ($\lambda_{em} = 365$ nm) (Figura 86) que irradian el fotorreactor casero de flujo continuo (Figura 87) utilizado en el capítulo 7.

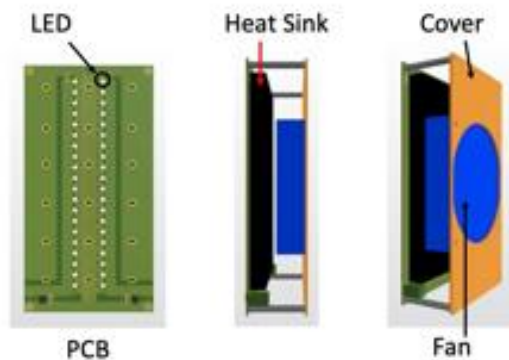


Figura 86. Diseños renderizados de los módulos PCB independientes de LEDs UV-A ($\lambda_{em} = 365$ nm).

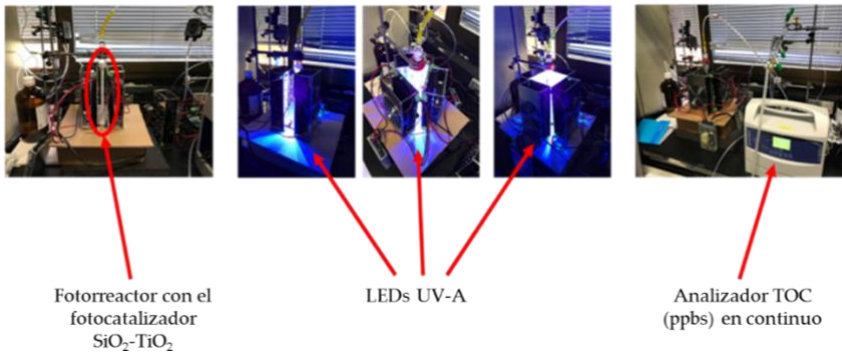


Figura 87. Imágenes de las diferentes partes del fotocatalizador casero de flujo continuo utilizado en el capítulo 7.

Chapter 9

Conclusions

The present Doctoral Thesis aims the development and optimization of heterogeneous photocatalysts for the remediation of wastewater loaded with organic contaminants. The conclusions of each part are as follows:

Part I: Heterogeneous Organic Photocatalysts

The careful design of SiO₂-RF prevents the formation of the triplet excited state of RF moieties and, consequently, ¹O₂. Indeed, this design results in enhanced photo-stability for the new photocatalyst. Moreover, the extremely short singlet excited state of RF moieties in the SiO₂-RF photocatalyst emphasizes the importance of the adsorption of organic contaminants to the heterogenous photocatalysts. Finally, a new photocatalytic mechanism for the RF chromophore in SiO₂-RF has been proposed. This mechanism has been supported by the conducted photocatalytic experiments. A novel heterogenous photocatalyst in which RF has been covalently attached to the surface of SiO₂ spheres is presented.

Part II: Heterogeneous Photocatalysts Based on Semiconductors

With the aim of addressing the challenge posed by the nanometric size of TiO₂, it has been immobilized onto SiO₂. Through this approach, the size of the photocatalyst has successfully been increased to facilitate its recovery from the reaction media. To achieve this, a highly controlled new synthesis sol-gel method has been developed enabling to covalently bond TiO₂ on the SiO₂ surface. This strategy not only avoids leaching but also ensures the photocatalyst reusability. Furthermore, this synthetic method allowed to meticulously

control the thickness of the TiO₂ shell. In fact, from a range of photocatalysts with different shell thicknesses it was concluded that for an irradiance of 3.8 mW cm⁻², the optimal thickness of the TiO₂ shell is approximately 30 nm.

Moreover, the efficiency and robustness of supported TiO₂ photocatalysts synthesized through this new sol-gel methodology has been evaluated under real conditions. For this, TiO₂ covalently supported over both SiO₂ spheres and GW were tested under real conditions in the photodegradation of Sulfamethoxazole from simulated wastewater. SiO₂@TiO₂ photocatalyst achieved 51 % of contaminant removal in a simulated urban wastewater matrix.

Then, Fe₃O₄ nanocrystals were covalently attached to TiO₂ shell over SiO₂ spheres to achieve the novel SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ photocatalysts. This photocatalyst was tested in the mineralization of *ortho*-phenylphenol. For this, two radical promoters were tested: PMS and H₂O₂. PMS emerges as the ideal radical promoter for the mineralization of organic contaminants in the presence of SiO₂@TiO₂@Fe₃O₄ through a photo-Fenton-like process in a heterogeneous medium at pH 7. In comparison, H₂O₂ tends to form ·OOH radicals compromising its efficiency.

Finally, SiO₂@TiO₂ photocatalyst was combined with GW@TiO₂ to achieve the novel SiO₂-TiO₂ composite. This strategy aims to merge the efficiency of SiO₂@TiO₂ nanometric photocatalysts with the practicality usage of GW@TiO₂ micrometric photocatalysts in a continuous flow photoreactor. The high efficiency of SiO₂-TiO₂ composite in a continuous flow photoreactor against the recalcitrant phenol is considered as a step forward the industrialization of this wastewater technology.

Capítulo 10

Bibliografía

- [1] H.H. Mitchell, T.S. Hamilton, F.R. Steggerda, H.W. Bean, the Chemical Composition of the Adult Human Body and Its Bearing on the Biochemistry of Growth, *Journal of Biological Chemistry* 158 (1945) 625–637. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)51339-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)51339-4).
- [2] WHO, Water for human consumption, *News* (2022) 1. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [3] C.J. Vorösmarty, P. Green, J. Salisbury, R.B. Lammers, Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth, *Science* (1979) 289 (2000) 284–288. <https://doi.org/10.1126/science.289.5477.284>.
- [4] F. Gassert, P. Reig, T. Luo, A. Maddocks, Aqueduct country and river basin rankings: a weighted aggregation of spatially distinct hydrological indicators, *World Resources Institute* (2013) 1–28.
- [5] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Caceres, R. Bauer, A.R. Fernández-Alba, Photo-fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (2003) 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00403-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00403-4).
- [6] S. Upson, A. Footitt, H. Biaudet, M. La Vedrine, L. Cavalieri, S. Sam Webb, I. Shapland, L. Wakefield, J. Vencovska, M. Bisson, S. White, M. Camboni, S. Garrett, S. Mudgal, F. Lestremeau, P. Hennebert, D. Vencovsky, Study to support the assessment of impacts associated with the review of limit values in waste for POPs listed in Annexes IV and V of Regulation (EU) 2019/1021 : final report for DG Environment, Publications Office of the European Union, 2021. <https://doi.org/doi/10.2779/63162>.

-
- [7] T. Ternes, A. Joss, J. Oehlmann, Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water), *Water Res* 72 (2015) 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.055>.
- [8] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res* 72 (2015) 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>.
- [9] K. Kümmerer, Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review, *Chemosphere* 45 (2001) 957–969. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00144-8).
- [10] W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187 (2014) 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>.
- [11] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Res* 47 (2013) 957–995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>.
- [12] A. Jurado, M. Walther, M.S. Díaz-Cruz, Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of

- Spain, *Science of the Total Environment* 663 (2019) 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.270>.
- [13] J.F.J.R. Pesqueira, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review, *J Clean Prod* 261 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121078>.
- [14] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>.
- [15] M. von Sperling, *Basic Principles Of Wastewater Treatment*, 2007.
- [16] A. Zapata, T. Velegraki, J.A. Sánchez-Pérez, D. Mantzavinos, M.I. Maldonado, S. Malato, Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability, *Appl Catal B* 88 (2009) 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.024>.
- [17] T.R. Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan, Perspective Advanced oxidation processes for watertreatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008) 1163–1169. <https://doi.org/10.1002/jctb>.
- [18] H. Ulrich, K.P. Freier, M. Gierig, Getting on with persistent pollutants: Decreasing trends of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in sewage sludge, *Chemosphere* 161 (2016)

- 527–535.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.048>.
- [19] C.G. Daughton, Non-regulated water contaminants: emerging research, *Environ Impact Assess Rev* 24 (2004) 711–732.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>.
- [20] A.S. Stasinakis, N.S. Thomaidis, O.S. Arvaniti, A.G. Asimakopoulos, V.G. Samaras, A. Ajibola, D. Mamais, T.D. Lekkas, Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant, *Science of the Total Environment* 463–464 (2013) 1067–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.087>.
- [21] L. Abdel, M. Farahat, E.A. Mahmoud, The Future of Effluent Treatment Plants, *The Future of Effluent Treatment Plants* (2021) 1–24.
<https://doi.org/10.1016/c2019-0-04851-0>.
- [22] M. Jiménez-Tototzintle, I.J. Ferreira, S. da Silva Duque, P.R. Guimarães Barrocas, E.M. Saggiaro, Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O₂ photocatalysis, *Chemosphere* 210 (2018) 449–457.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.036>.
- [23] F. Prosenc, J. Piechocka, D. Škufca, E. Heath, T. Griessler Bulc, D. Istenič, G. Buttiglieri, Microalgae-based removal of contaminants of emerging concern: Mechanisms in *Chlorella vulgaris* and mixed algal-bacterial cultures, *J Hazard Mater* 418 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126284>.

- [24] S. Kim, K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, M. Jang, D.H. Kim, M. Yu, J. Heo, Y. Yoon, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 896–914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>.
- [25] D. Vione, L. Carena, Direct photolysis of contaminants in surface freshwaters, within the equivalent monochromatic wavelength (EMW) approximation, *Chemosphere* 307 (2022) 135982. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135982>.
- [26] M. Trojanowicz, A. Bojanowska-Czajka, A.G. Capodaglio, Can radiation chemistry supply a highly efficient AO(R)P process for organics removal from drinking and waste water? A review, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 20187–20208. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9836-1>.
- [27] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [28] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci Eng* 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [29] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J Phys Chem Ref Data* 17 (1988) 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.

-
- [30] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*, *Curr Pollut Rep* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [31] V. Kumar, M.P. Shah, *Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment*, Elsevier Inc., 2021. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821011-6.00001-3>.
- [32] J. Rodríguez-Chueca, E. Laski, C. García-Cañibano, M.J. Martín de Vidales, Encinas, B. Kuch, J. Marugán, *Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes*, *Science of the Total Environment* 630 (2018) 1216–1225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.279>.
- [33] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment*, *Waste Management* 13 (1993) 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D).
- [34] S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria*, *Mater Sci Semicond Process* 42 (2016) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>.
- [35] S.C. Ameta, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2>.
- [36] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview*, *Appl Catal B* 37 (2002) 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00315-0).

- [37] H.K. Shon, S. Vigneswaran, S.A. Snyder, Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: Constituents, effects, and treatment, *Crit Rev Environ Sci Technol* 36 (2006) 327–374. <https://doi.org/10.1080/10643380600580011>.
- [38] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- [39] M. Priyadarshini, I. Das, M.M. Ghangrekar, L. Blaney, Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies, *J Environ Manage* 316 (2022) 115295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
- [40] G. Iervolino, I. Zammit, V. Vaiano, L. Rizzo, Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review, Springer International Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0272-1>.
- [41] L. Bilińska, M. Gmurek, Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions, *Water Resour Ind* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100160>.
- [42] L. Bilińska, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse, *Process Safety and Environmental Protection* 109 (2017) 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.019>.
- [43] K.S. McKenzie, A.B. Sarr, K. Mayura, R.H. Bailey, D.R. Miller, D.T. Rogers, W.P. Norred, K.A. Voss, R.D. Plattner, L.F. Kubena, T.D. Phillips, Oxidative Degradation and

- Detoxification of Mycotoxins Using a Novel Source of Ozone, *Food and Chemical Toxicology* 35 (1997) 807–820.
- [44] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere* 275 (2021) 130104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [45] S.J. Masten, S.H.R. Davies, The use of ozonization to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ Sci Technol* 28 (1994) 180–185. <https://doi.org/10.1021/es00053a001>.
- [46] S. Gligorovski, R. Streckowski, S. Barbati, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$), *Chem Rev* 115 (2015) 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>.
- [47] T.P. Yoon, M.A. Ischay, J. Du, Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis, *Nat Chem* 2 (2010) 527–532. <https://doi.org/10.1038/nchem.687>.
- [48] L. Rizzo, S. Malato, D. Antakyali, V.G. Beretsou, M.B. Đolić, W. Gernjak, E. Heath, I. Ivancev-Tumbas, P. Karaolia, A.R. Lado Ribeiro, G. Mascolo, C.S. McArdell, H. Schaar, A.M.T. Silva, D. Fatta-Kassinos, Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, *Science of the Total Environment* 655 (2019) 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>.
- [49] Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. Comisión de Fotoquímica., J.L. (Trad.) Bourdelande

Fernández, Universitat Autònoma de Barcelona. Servei de Publicacions., *Glosario de términos usados en fotoquímica: recomendaciones de la Comisión de Fotoquímica de la IUPAC*, 1996, 1999.

- [50] A. Pavanello, M.A. Miranda, M.L. Marin, Organic photoredox catalysts for wastewater remediation: Beyond the established advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal Advances* 11 (2022) 100296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100296>.
- [51] R. Martínez-Haya, M.M. Luna, A. Hijarro, E. Martínez-Valero, M.A. Miranda, M.L. Marin, Photocatalytic degradation of phenolic pollutants using N-methylquinolinium and 9-mesityl-10-methylacridinium salts, *Catal Today* 328 (2019) 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.045>.
- [52] M.C. Palumbo, N.A. Garcia, On the Mechanism of Quenching of Singlet Oxygen by Chlorinated Phenolic Pesticides, *Toxicol Environ Chem* 17 (1988) 103–116. <https://doi.org/10.1080/02772248809357283>.
- [53] P.S. Mariano, Electron-Transfer Mechanisms in Photochemical Transformations of Iminium Salts, *Acc Chem Res* 16 (1983) 130–137. <https://doi.org/10.1021/ar00088a003>.
- [54] V. Ramamurthy, *Organic and Inorganic Photochemistry*, Taylor & Francis, 1998.
- [55] D. Rehm, A. Weller, Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer, *Isr J Chem* 8 (1970) 259–271. <https://doi.org/10.1002/ijch.197000029>.
- [56] S.P. Pitre, C.D. McTiernan, J.C. Scaiano, Understanding the Kinetics and Spectroscopy of Photoredox Catalysis

- and Transition-Metal-Free Alternatives, *Acc Chem Res* 49 (2016) 1320–1330. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00012>.
- [57] S. Nigam, G. Durocher, *Spectral and Photophysical Studies of Inclusion Complexes of Some Neutral 3H-Indoles and Their Cations and Anions with-Cyclodextrin*, 1996.
- [58] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, *Spectrophotometry of Iodine with Aromatic Hydrocarbons; A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons*, 1949.
- [59] M. Kietzmann, *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 1993. [https://doi.org/10.1016/0041-0101\(93\)90366-q](https://doi.org/10.1016/0041-0101(93)90366-q).
- [60] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley, *Photosensitized singlet oxygen and its applications*, *Coord Chem Rev* 233–234 (2002) 351–371. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00034-6).
- [61] M.L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A.M. Amat, M.A. Miranda, *Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds*, *Chem Rev* 112 (2012) 1710–1750. <https://doi.org/10.1021/cr2000543>.
- [62] W.M. Moore, J.T. Spence, F.A. Raymond, S.D. Colson, *The Photochemistry of Riboflavin. I. The Hydrogen Transfer Process in the Anaerobic Photobleaching of Flavins*, *J Am Chem Soc* 85 (1963) 3367–3372. <https://doi.org/10.1021/ja00904a013>.
- [63] J. Dad'ová, E. Svobodová, M. Sikorski, B. König, R. Cibulka, *Photooxidation of Sulfides to Sulfoxides Mediated by Tetra-O-Acetylriflavin and Visible Light*,

- ChemCatChem 4 (2012) 620–623.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201100372>.
- [64] M. Da, S. Baptista, J. Cadet, P. Di Mascio, A.A. Ghogare, A. Greer, M.R. Hamblin, C. Lorente, S. Cristina Nunez, M.S. Ribeiro, A.H. Thomas, M. Vignoni, T.M. Yoshimura, P.P. Author, Type I and II Photosensitized Oxidation Reactions: Guidelines and Mechanistic Pathways, Photochem Photobiol 93 (2017) 912–919.
<https://doi.org/10.1111/php.12716>.Type.
- [65] C.S. Foote, Definition of type I and type II photosensitized oxidation., Photochem Photobiol 54 (1991) 659.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1991.tb02071.x>.
- [66] E. Ortega-Gómez, B. Esteban García, M.M. Ballesteros Martín, P. Fernández Ibáñez, J.A. Sánchez Pérez, Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH, Water Res 63 (2014) 316–324.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.034>.
- [67] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, I. Konstantinou, An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale, Science of the Total Environment 765 (2021) 144163.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>.
- [68] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catal Today 147 (2009) 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.

- [69] R. Ameta, A.K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>.
- [70] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit Rev Environ Sci Technol* 36 (2006) 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [71] X. Zhang, Y. Zhang, Z. Yu, X. Wei, W.D. Wu, X. Wang, Z. Wu, Facile synthesis of mesoporous anatase/rutile/hematite triple heterojunctions for superior heterogeneous photo-Fenton catalysis, *Appl Catal B* 263 (2020) 118335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118335>.
- [72] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Ru(II) Polypyridine Complexes: PHotophysics, Photochemistry, Electrochemistry and Chemiluminescence*, Elsevier Science Publishers B.V, 1988.
- [73] Z.J. Fuller, W.D. Bare, K.A. Kneas, W.Y. Xu, J.N. Demas, B.A. DeGraff, Photostability of luminescent ruthenium(II) complexes in polymers and in solution, *Anal Chem* 75 (2003) 2670–2677. <https://doi.org/10.1021/ac0261707>.
- [74] D. Garcia-Fresnadillo, Y. Georgiadoub, G. Orellana'), A.M. Braunb, E. Oliverosb, Singlet Oxygen Production by Rutheniurn(II) Complexes Containing Polyazaheterocyclic Ligands in Methanol and in Water, 1996.
- [75] M.I. Silva, H.D. Burrows, M. Graqa Miguel, S.J. Formosinho, *Tris-2,2'-Bipyridylrutheniurn(II)*

Peroxydisulphate as a Photosensitizer in the Oxidative Degradation of 4-Chlorophenol, n.d.

- [76] M.I. Silva, H.D. Burrows, S.J. Formosinho, L. Alves, A. Godinho, M.J. Antunes, D. Ferreira, Photocatalytic degradation of chlorophenols using Ru(bpy)₃²⁺/S₂O₈²⁻, *Environ Chem Lett* 5 (2007) 143–149. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0096-z>.
- [77] C.X. Li, Y. Liu, Z. Guo, Y.J. Wang, Z.Y. Guo, T.C. Lau, W.W. Li, Efficient pollutant degradation via non-radical dominated pathway by self-regenerative Ru(bpy)₃²⁺/peroxydisulfate under visible light, *Chemical Engineering Journal* 400 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125993>.
- [78] J. Wang, S. Zhou, B. Li, X. Liu, H. Chen, H. Wang, Improving the Photostability of [Ru(bpy)₃]²⁺ by Embedment in Silica, *ChemPhotoChem* 6 (2022). <https://doi.org/10.1002/cptc.202200124>.
- [79] J.P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, A. Biasutti, S. Criado, P. Molina, W. Massad, F. Amat-Guerri, N.A. García, Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxynil and dichlorophen in the presence of riboflavin, as a model of their natural photodecomposition in the environment, *J Hazard Mater* 186 (2011) 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.026>.
- [80] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review, *Appl Catal B* 47 (2004) 219–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.

-
- [81] S.K. Lakhera, B. Neppolian, Visible light photocatalysis: Case study (process), Elsevier Inc., 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821496-1.00001-5>.
- [82] D.R. Cardoso, S.H. Libardi, L.H. Skibsted, Riboflavin as a photosensitizer. Effects on human health and food quality, *Food Funct* 3 (2012) 487–502. <https://doi.org/10.1039/c2fo10246c>.
- [83] E. Haggi, S. Bertolotti, N.A. García, Modelling the environmental degradation of water contaminants. Kinetics and mechanism of the riboflavin-sensitised-photooxidation of phenolic compounds, *Chemosphere* 55 (2004) 1501–1507. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.016>.
- [84] E.C. Smith, D.E. Metzler, The Photochemical Degradation of Riboflavin, *J Am Chem Soc* 85 (1963) 3285–3288. <https://doi.org/10.1021/ja00903a051>.
- [85] N.C. Angeluzzi, M. Muñoz, D.T. Marquez, M.S. Baptista, A.M. Edwards, E.I. Alarcon, J.C. Scaiano, Silica nanoreactors from silylated riboflavin for efficient singlet oxygen delivery, *J Mater Chem B* 2 (2014) 4221–4225. <https://doi.org/10.1039/c4tb00170b>.
- [86] Y. Guo, S. Rogelj, P. Zhang, Rose Bengal-decorated silica nanoparticles as photosensitizers for inactivation of gram-positive bacteria., *Nanotechnology* 21 (2010) 065102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/6/065102>.
- [87] J.S. Miller, Rose bengal-sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light, *Water Res* 39 (2005) 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.09.019>.

- [88] S.O. Yields, C. In, O. In, M. Of, E. Of, Singlet Oxygen Yields and Radical Contributions in the Dye-Sensitised Photo-, *Photochem Photobiol* 47 (1988) 647–765. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1988.tb02760.x>.
- [89] M.A. Sheraz, S.H. Kazi, S. Ahmed, Z. Anwar, I. Ahmad, Photo, thermal and chemical degradation of riboflavin, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 10 (2014) 1999–2012. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.208>.
- [90] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, 1st ed., Wiley, New York, 1989.
- [91] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B* 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [92] J.C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, A review on the development of visible light-responsive WO₃-based photocatalysts for environmental applications, *Chemical Engineering Journal Advances* 5 (2021) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>.
- [93] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, 1993.
- [94] D. Ma, J.W. Shi, Y. Zou, Z. Fan, X. Ji, C. Niu, Highly Efficient Photocatalyst Based on a CdS Quantum Dots/ZnO Nanosheets 0D/2D Heterojunction for Hydrogen Evolution from Water Splitting, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 25377–25386. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08407>.

-
- [95] M. Bledowski, L. Wang, A. Ramakrishnan, O. V. Khavryuchenko, V.D. Khavryuchenko, P.C. Ricci, J. Strunk, T. Cremer, C. Kolbeck, R. Beranek, Visible-light photocurrent response of TiO₂-polyheptazine hybrids: Evidence for interfacial charge-transfer absorption, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 21511–21519. <https://doi.org/10.1039/c1cp22861g>.
- [96] P. Cocle, P.R. Chinu, Redox potential of oxygen-superoxide system, *Distribution* 39 (2010) 54–62.
- [97] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem Rev* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [98] A.K. Viswanath, SURFACE AND INTERFACIAL RECOMBINATION IN SEMICONDUCTORS, in: *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, 2001: pp. 217–284. <https://doi.org/10.1016/b978-012513910-6/50010-4>.
- [99] K. Appavoo, M. Liu, C.T. Black, M.Y. Sfeir, Quantifying bulk and surface recombination processes in nanostructured water splitting photocatalysts via in situ ultrafast spectroscopy, *Nano Lett* 15 (2015) 1076–1082. <https://doi.org/10.1021/nl504035j>.
- [100] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl Phys Lett* 403 (1995) 403. <https://doi.org/10.1063/1.116699>.
- [101] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films

- using spray pyrolysis, *J Appl Phys* 84 (1998) 2287–2294. <https://doi.org/10.1063/1.368295>.
- [102] S. Monticone, R. Tufeu, A. V Kanaev, Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles., *J Phys Chem B* 102 (1998) 2854–2862. <https://doi.org/10.1021/jp973425p>.
- [103] U. Pal, P. Santiago, Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process, *J Phys Chem B* 109 (2005) 15317–15321.
- [104] M. Riaz, A. Fulati, Q.X. Zhao, O. Nur, M. Willander, P. Klason, Buckling and mechanical instability of ZnO nanorods grown on different substrates under uniaxial compression., *Nanotechnology* 19 (2008) 415708. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/41/415708>.
- [105] C. Künneth, R. Batra, G.A. Rossetti, R. Ramprasad, A. Kersch, Thermodynamics of phase stability and ferroelectricity from first principles, in: *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices*, 2019: pp. 245–289. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00006-1>.
- [106] J. Wang, P. Liu, X. Fu, Z. Li, W. Han, X. Wang, Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of zno nanocrystals in nafion membranes, *Langmuir* 25 (2009) 1218–1223. <https://doi.org/10.1021/la803370z>.
- [107] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂(110), *Phys Rev Lett* 87 (2001) 266104-1-266104-4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266104>.

-
- [108] K. Yu, L.L. Lou, S. Liu, W. Zhou, Asymmetric Oxygen Vacancies: the Intrinsic Redox Active Sites in Metal Oxide Catalysts, *Advanced Science* 7 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1002/advs.201901970>.
- [109] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of photocatalytic activity of Nitrogen-doped TiO₂ nanobelts, *J Am Chem Soc* 131 (2009) 12290–12297. <https://doi.org/10.1021/ja903781h>.
- [110] A.M. Czoska, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, C. Di Valentin, G. Pacchioni, The nitrogen-boron paramagnetic center in visible light sensitized N-B co-doped TiO₂. Experimental and theoretical characterization., *Phys Chem Chem Phys* 13 (2011) 136–143. <https://doi.org/10.1039/c0cp00143k>.
- [111] X. Pan, M.Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y.J. Xu, Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale* 5 (2013) 3601–3614. <https://doi.org/10.1039/c3nr00476g>.
- [112] L. Jing, B. Xin, F. Yuan, L. Xue, B. Wang, H. Fu, Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17860–17865. <https://doi.org/10.1021/jp063148z>.
- [113] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett* 11 (2011) 3026–3033. <https://doi.org/10.1021/nl201766h>.
- [114] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on limitations of TiO₂-based particles for

- photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res* 79 (2015) 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- [115] L. Yuan, C. Han, M. Pagliaro, Y.J. Xu, Origin of Enhancing the Photocatalytic Performance of TiO₂ for Artificial Photoreduction of CO₂ through a SiO₂ Coating Strategy, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 265–273. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08893>.
- [116] T. Etienne, M. Pastore, Charge Separation: From the topology of molecular electronic transitions to the dye/semiconductor interfacial energetics and kinetics, in: *Dye-Sensitized Solar Cells: Mathematical Modelling, and Materials Design and Optimization*, Elsevier Inc., 2019: pp. 121–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814541-8.00004-5>.
- [117] Y. Chen, Z. Mo, X. Zhu, Q. Xu, Z. Xue, H. Li, H. Xu, L. Zhao, Facilitated interfacial charge separation using triphenylamine-zinc porphyrin dyad-sensitized TiO₂ nanoparticles for photocatalysis, *J Alloys Compd* 889 (2022) 161795. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161795>.
- [118] L.W. Matzek, K.E. Carter, Activated persulfate for organic chemical degradation: A review, *Chemosphere* 151 (2016) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>.
- [119] T. Li, A. Abdelhaleem, W. Chu, S. Pu, F. Qi, J. Zou, S-doped TiO₂ photocatalyst for visible LED mediated oxone activation: Kinetics and mechanism study for the photocatalytic degradation of pyrimethanil fungicide, *Chemical Engineering Journal* 411 (2021) 128450. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128450>.

-
- [120] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
- [121] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, M. Černík, D.D. Dionysiou, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chemical Engineering Journal* 330 (2017) 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
- [122] P. Devi, U. Das, A.K. Dalai, In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems, *Science of the Total Environment* 571 (2016) 643–657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>.
- [123] Y. Jo, C. Kim, G.H. Moon, J. Lee, T. An, W. Choi, Activation of peroxymonosulfate on visible light irradiated TiO₂ via a charge transfer complex path, *Chemical Engineering Journal* 346 (2018) 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.150>.
- [124] Z. Zhou, X. Liu, K. Sun, C. Lin, J. Ma, M. He, W. Ouyang, Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review, *Chemical Engineering Journal* 372 (2019) 836–851. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.213>.
- [125] W. Chen, J.J. Chen, R. Lu, C. Qian, W.W. Li, H.Q. Yu, Redox reaction characteristics of riboflavin: A fluorescence spectroelectrochemical analysis and density functional theory calculation, *Bioelectrochemistry* 98 (2014) 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.03.010>.

- [126] J.P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, A. Biasutti, S. Criado, P. Molina, W. Massad, F. Amat-Guerri, N.A. García, Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxynil and dichlorophen in the presence of riboflavin, as a model of their natural photodecomposition in the environment, *J Hazard Mater* 186 (2011) 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.026>.
- [127] W. Massad, S. Criado, S. Bertolotti, A. Pajares, J. Gianotti, J.P. Escalada, F. Amat-Guerri, N.A. García, Photodegradation of the herbicide Norflurazon sensitised by Riboflavin. A kinetic and mechanistic study, *Chemosphere* 57 (2004) 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.021>.
- [128] S. Criado, A. Pajares, J. Gianotti, G. Stettler, J.P. Escalada, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, N.A. García, Kinetic study of the riboflavin-sensitised photooxygenation of two hydroxyquinolines of biological interest, *J Photochem Photobiol B* 71 (2003) 19–25. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(03\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(03)00093-9).
- [129] D. Gryglik, M. Lach, J.S. Miller, The aqueous photosensitized degradation of butylparaben, *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (2009) 549–555. <https://doi.org/10.1039/b817846a>.
- [130] L. Carlos, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, J. Gomis, A. Bernabeu, A.M. Amat, A. Arques, Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances, *Water Res* 46 (2012) 4732–4740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.022>.
- [131] P.G. Tratnyek, J. Holgné, Oxidation of Substituted Phenols in the Environment: A QSAR Analysis of Rate

- Constants for Reaction with Singlet Oxygen, *Environ Sci Technol* 25 (1991) 1596–1604. <https://doi.org/10.1021/es00021a011>.
- [132] P.F. Heelis, The photophysical and photochemical properties of flavins (isoalloxazines), *Chem Soc Rev* 11 (1982) 15–39. <https://doi.org/10.1039/CS9821100015>.
- [133] G. Porcal, S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, M. V. Encinas, Electron transfer quenching of singlet and triplet excited states of flavins and lumichrome by aromatic and aliphatic electron donors, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 4123–4128. <https://doi.org/10.1039/b306945a>.
- [134] C. Lu, W. Lin, W. Wang, Z. Han, S. Yao, N. Lin, Riboflavin (VB2) photosensitized oxidation of 2'-deoxyguanosine-5'-monophosphate (dGMP) in aqueous solution: a transient intermediates study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 329–334. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/A908492D>.
- [135] S.L.J. Tan, R.D. Webster, Electrochemically induced chemically reversible proton-coupled electron transfer reactions of riboflavin (Vitamin B 2), *J Am Chem Soc* 134 (2012) 5954–5964. <https://doi.org/10.1021/ja300191u>.
- [136] A. Masek, E. Chrzescijanska, M. Zaborski, M. Maciejewska, Characterisation of the antioxidant activity of riboflavin in an elastomeric composite, *Comptes Rendus Chimie* 15 (2012) 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.01.012>.
- [137] P.F. Heelis, The photophysical and photochemical properties of flavins (isoalloxazines), *Chem Soc Rev* 11 (1982) 15–39. <https://doi.org/10.1039/CS9821100015>.

- [138] M. Czaplicka, Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution, *J Hazard Mater* 134 (2006) 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.039>.
- [139] I. Gutiérrez, S. Criado, S. Bertolotti, N.A. García, Dark and photoinduced interactions between Trolox, a polar-solvent-soluble model for vitamin E, and riboflavin, *J Photochem Photobiol B* 62 (2001) 133–139. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(01\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(01)00170-1).
- [140] R.A. Larson, D.D. Ellis, H. -L Ju, K.A. Marley, Flavin-sensitized photodecomposition of anilines and phenols, *Environ Toxicol Chem* 8 (1989) 1165–1170. <https://doi.org/10.1002/etc.5620081209>.
- [141] S. Miskoski, N.A. Garcia, Effect of chlorophenolic pesticides on the photochemistry of riboflavin, *Toxicol Environ Chem* 25 (1989) 33–43. <https://doi.org/10.1080/02772248909357503>.
- [142] D. Tarn, C.E. Ashley, M. Xue, E.C. Carnes, J.I. Zink, C.J. Brinker, Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: Biofunctionality and biocompatibility, *Acc Chem Res* 46 (2013) 792–801. <https://doi.org/10.1021/ar3000986>.
- [143] A.I. Carrillo, A. Elhage, M.L. Marin, A.E. Lanterna, Perylene-Grafted Silicas: Mechanistic Study and Applications in Heterogeneous Photoredox Catalysis, *Chemistry - A European Journal* 25 (2019) 14928–14934. <https://doi.org/10.1002/chem.201903539>.
- [144] H. Grajek, I. Gryczynski, P. Bojarski, Z. Gryczynski, S. Bharill, L. Kułak, Flavin mononucleotide fluorescence intensity decay in concentrated aqueous solutions, *Chem Phys Lett* 439 (2007) 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.042>.

-
- [145] D.U. McCormick, Flavin Derivatives with Urorination of the 8-Methyl Substituent, *J Heterocycl Chem* 7 (1970) 447–450. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570070240C>.
- [146] B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J.P. Desvergne, Photoinduced electron transfer in a phenothiazine-riboflavin dyad assembled by zinc-imide coordination in water, *J Am Chem Soc* 121 (1999) 1681–1687. <https://doi.org/10.1021/ja9836693>.
- [147] A. Penzkofer, Photoluminescence behavior of riboflavin and lumiflavin in liquid solutions and solid films, *Chem Phys* 400 (2012) 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.03.017>.
- [148] A.S. Pavitt, E.J. Bylaska, P.G. Tratnyek, Oxidation potentials of phenols and anilines: correlation analysis of electrochemical and theoretical values, *Environ Sci Process Impacts* 19 (2017) 339–349. <https://doi.org/10.1039/c6em00694a>.
- [149] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd editio, New York, 2009. <https://doi.org/10.1201/9781420015195>.
- [150] L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes, *J Appl Electrochem* 33 (2003) 951–957. <https://doi.org/10.1023/A:1025820029412>.
- [151] S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, A.M. Rufs, M. V. Encinas, Riboflavin/triethanolamine as photoinitiator system of vinyl polymerization. A mechanistic study by laser flash photolysis, *Macromolecules* 32 (1999) 2920–2924. <https://doi.org/10.1021/ma981246f>.

- [152] A. Wolnicka-Glubisz, A. Pawlak, M. Insinska-Rak, A. Zadlo, Analysis of photoreactivity and phototoxicity of riboflavin's analogue 3MeTARF, *J Photochem Photobiol B* 205 (2020) 111820. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111820>.
- [153] O. Cabezuelo, R. Martinez-Haya, N. Montes, F. Bosca, M.L. Marin, Heterogeneous riboflavin-based photocatalyst for pollutant oxidation through electron transfer processes, *Appl Catal B* 298 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120497>.
- [154] W. Stöber, A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62–69. <https://doi.org/10.1109/ICOSP.2006.345929>.
- [155] A.V. Silva, A. López-Sánchez, H.C. Junqueira, L. Rivas, M.S. Baptista, G. Orellana, Riboflavin derivatives for enhanced photodynamic activity against Leishmania parasites, *Tetrahedron* 71 (2015) 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.11.072>.
- [156] R. Schmidta~t, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Womb, Phenalenone, a universal reference compound for the determination of quantum yields of singlet oxygen O#A,) sensitization, 1994.
- [157] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal Today* 53 (1999) 115–129. <https://doi.org/10.1115/IMECE200743738>.
- [158] H. Gerischer, The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochim Acta* 35 (1990) 1677–1699. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87067-C](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87067-C).

-
- [159] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernández-Alba, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Appl Catal B* 42 (2003) 349–357. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00270-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00270-9).
- [160] J. Carbajo, A. Tolosana-Moranchel, J.A. Casas, M. Faraldos, A. Bahamonde, Analysis of photoefficiency in TiO₂ aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties, *Appl Catal B* 221 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.032>.
- [161] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem Rev* 114 (2014) 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [162] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* (2000) 1–21.
- [163] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl Catal B* 30 (2001) 359–373. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00248-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00248-4).
- [164] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J Clean Prod* 268 (2020) 121725–121739. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.

- [165] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [166] D.W. Bahnemann, M. Hilgendorff, diger Memming, *Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes*, 1997.
- [167] N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies ζ_r , *J Photochem Photobiol A Chem* 94 (1996) 191–203. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04223-7](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04223-7).
- [168] M. Ye, Q. Zhang, Y. Hu, J. Ge, Z. Lu, L. He, Z. Chen, Y. Yin, Magnetically Recoverable Core-Shell Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity, *Chemistry - A European Journal* 16 (2010) 6243–6250. <https://doi.org/10.1002/chem.200903516>.
- [169] N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel, Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technol* 160 (2005) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.08.020>.
- [170] A. Li, Y. Jin, D. Muggli, D.T. Pierce, H. Aranwela, G.K. Marasinghe, T. Knutson, G. Brockman, J.X. Zhao, Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO₂ nanocatalysts, *Nanoscale* 5 (2013) 5854–5862. <https://doi.org/10.1039/c3nr01287e>.

-
- [171] E.P. Ferreira-Neto, S. Ullah, V.P. Martinez, J.M.S.C. Yabarrena, M.B. Simões, A.P. Perissinotto, H. Wender, F.S. de Vicente, P.L.M. Noeske, S.J.L. Ribeiro, U.P. Rodrigues-Filho, Thermally stable SiO₂@TiO₂core@shell nanoparticles for application in photocatalytic self-cleaning ceramic tiles, *Mater Adv* 2 (2021) 2085–2096. <https://doi.org/10.1039/d0ma00785d>.
- [172] P.A. Williams, C.P. Ireland, P.J. King, P.A. Chater, P. Boldrin, R.G. Palgrave, J.B. Claridge, J.R. Darwent, P.R. Chalker, M.J. Rosseinsky, Atomic layer deposition of anatase TiO₂ coating on silica particles: Growth, characterization and evaluation as photocatalysts for methyl orange degradation and hydrogen production, *J Mater Chem* 22 (2012) 20203–20209. <https://doi.org/10.1039/c2jm33446a>.
- [173] F. Wang, L. Feng, Y. Qin, T. Zhao, H. Luo, J. Zhu, Dual functional SiO₂@TiO₂ photonic crystals for dazzling structural colors and enhanced photocatalytic activity, *J Mater Chem C Mater* 7 (2019) 11972–11983. <https://doi.org/10.1039/c9tc03426a>.
- [174] E.P. Ferreira-Neto, S. Ullah, M.B. Simões, A.P. Perissinotto, F.S. de Vicente, P.-L.M. Noeske, S.J.L. Ribeiro, U.P. Rodrigues-Filho, Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 570 (2019) 293–305. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.036>.
- [175] S. Ullah, E.P. Ferreira-Neto, A.A. Pasa, C.C.J. Alcântara, J.J.S. Acuña, S.A. Bilmes, M.L. Martínez Ricci, R. Landers,

- T.Z. Fermino, U.P. Rodrigues-Filho, Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles, *Appl Catal B* 179 (2015) 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.036>.
- [176] L. Matoh, B. Žener, M. Kovačić, H. Kušić, I. Arčon, M. Levstek, U. Lavrenčič Štangar, Photocatalytic sol-gel/P25 TiO₂ coatings for water treatment: Degradation of 7 selected pharmaceuticals, *Ceram Int* 49 (2023) 24395–24406. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.204>.
- [177] A. Elhage, B. Wang, N. Marina, M.L. Marin, M. Cruz, A.E. Lanterna, J.C. Scaiano, Glass wool: a novel support for heterogeneous catalysis, *Chem Sci* 9 (2018) 6844–6852. <https://doi.org/10.1039/c8sc02115e>.
- [178] C. De Ceglie, S. Pal, S. Murgolo, A. Licciulli, G. Mascolo, Investigation of photocatalysis by mesoporous titanium dioxide supported on glass fibers as an integrated technology for water remediation, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12010041>.
- [179] A. Rana, A. Sudhaik, P. Raizada, A.A.P. Khan, Q. Van Le, A. Singh, R. Selvasembian, A. Nadda, P. Singh, An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification, *Nanotechnology for Environmental Engineering* 6 (2021). <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00135-y>.
- [180] R.M. Mohamed, E.S. Aazam, Characterization and catalytic properties of nano-sized Au metal catalyst on titanium containing high mesoporous silica (Ti-HMS) synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods, *International Journal of Photoenergy* 2011 (2011). <https://doi.org/10.1155/2011/137328>.

-
- [181] B. Castanheira, L. Otubo, C.L.P. Oliveira, R. Montes, J.B. Quintana, R. Rodil, S. Brochsztain, V.J.P. Vilar, A.C.S.C. Teixeira, Functionalized mesoporous silicas SBA-15 for heterogeneous photocatalysis towards CECs removal from secondary urban wastewater, *Chemosphere* 287 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132023>.
- [182] D. Mukherjee, S. Barghi, A.K. Ray, Preparation and characterization of the TiO₂ immobilized polymeric photocatalyst for degradation of aspirin under UV and solar light, *Processes* 2 (2014) 12–23.
<https://doi.org/10.3390/pr2010012>.
- [183] S. Danfá, R.C. Martins, M.J. Quina, J. Gomes, Supported tio₂ in ceramic materials for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern in liquid effluents: A review, *Molecules* 26 (2021).
<https://doi.org/10.3390/molecules26175363>.
- [184] É.F.M. da Silva, É.R.B. Ximenes, L.B.V. de Sales, E.J.M. Dantas, E.D.C. Oliveira, T.B. Simões, A.T.S. Ribeiro, O. Sanz, G. Machado, L.C. Almeida, Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO₂ in brass structured systems, *Catal Today* 383 (2022) 173–182.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.006>.
- [185] N. Horzum, R. Muñoz-Espí, G. Glasser, M.M. Demir, K. Landfester, D. Crespy, Hierarchically structured metal oxide/silica nanofibers by colloid electrospinning, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 6338–6345.
<https://doi.org/10.1021/am301969w>.
- [186] Z. Ma, W. Chen, Z. Hu, X. Pan, M. Peng, G. Dong, S. Zhou, Q. Zhang, Z. Yang, J. Qiu, Lu ff a-Sponge-Like Glass – TiO

- 2 Composite Fibers as Efficient Photocatalysts for Environmental Remediation, (2013).
- [187] K. Cendrowski, K. Pachnowska, A. Augustyniak, J. Wierzbicka, F. Pratkanicki, P. Kucharski, W. Kukułka, E. Mijowska, The impact of environmental water on the potential application of core-shell titania-silica nanospheres as photocatalysts, *Nanotechnology* 32 (2021) 315703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abf9c5>.
- [188] C. de Araújo Gusmão, P.H. Palharim, B. Ramos, A.C.S.C. Teixeira, Enhancing the visible-light photoactivity of silica-supported TiO₂ for the photocatalytic treatment of pharmaceuticals in water, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 42215–42230. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16718-w>.
- [189] T.S. Ntelane, U. Feleni, N.H. Mthombeni, A.T. Kuvarega, Sulfate radical-based advanced oxidation process (SR-AOP) on titania supported mesoporous dendritic silica (TiO₂/MDS) for the degradation of carbamazepine and other water pollutants, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 655 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130276>.
- [190] S. Wei, Q. Wang, J. Zhu, L. Sun, H. Lin, Z. Guo, Multifunctional composite core-shell nanoparticles, *Nanoscale* 3 (2011) 4474–4502. <https://doi.org/10.1039/c1nr11000d>.
- [191] W. Li, J. Yang, Z. Wu, J. Wang, B. Li, S. Feng, Y. Deng, F. Zhang, D. Zhao, A versatile kinetics-controlled coating method to construct uniform porous TiO₂ shells for multifunctional core-shell structures, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 11864–11867. <https://doi.org/10.1021/ja3037146>.

-
- [192] F. Dufour, S. Pigeot-Remy, O. Durupthy, S. Cassaignon, V. Ruaux, S. Torelli, L. Mariey, F. Maugé, C. Chanéac, Morphological control of TiO₂ anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts?, *Appl Catal B* 174–175 (2015) 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.013>.
- [193] X. Wang, L. SØ, R. Su, S. Wendt, P. Hald, A. Mamakhel, C. Yang, Y. Huang, B.B. Iversen, F. Besenbacher, The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol, *J Catal* 310 (2014) 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.04.022>.
- [194] C.B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *J Catal* 212 (2002) 145–156. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3783>.
- [195] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A.W. Morawski, Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity, *Chemosphere* 64 (2006) 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.052>.
- [196] K. Urkasame, S. Yoshida, T. Takanohashi, S. Iwamura, I. Ogino, S.R. Mukai, Development of TiO₂-SiO₂ Photocatalysts Having a Microhoneycomb Structure by the Ice Templating Method, *ACS Omega* 3 (2018) 14274–14279. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01880>.
- [197] A. Carretero-Genevri, C. Boissiere, L. Nicole, D. Grosso, Distance dependence of the photocatalytic efficiency of TiO₂ revealed by in situ ellipsometry, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 10761–10764. <https://doi.org/10.1021/ja303170h>.

- [198] Z.Y. Yang, G.Y. Shen, Y.P. He, X.X. Liu, S.J. Yang, Preparation of TiO₂/SiO₂ composite oxide and its photocatalytic degradation of rhodamine B, *Journal of Porous Materials* 23 (2016) 589–599. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0114-7>.
- [199] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Advanced Materials* 31 (2019) 1901997–1902023. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- [200] S.K. Loeb, P.J.J. Alvarez, J.A. Brame, E.L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D.D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, X. Quan, D.L. Sedlak, T. David Waite, P. Westerhoff, J.H. Kim, The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset?, *Environ Sci Technol* 53 (2019) 2937–2947. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05041>.
- [201] M.R. Al-Mamun, S. Kader, M.S. Islam, M.Z.H. Khan, Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *J Environ Chem Eng* 7 (2019) 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>.
- [202] O. Cabezuelo, L.N. Ponce-Gonzalez, M.L. Marin, F. Bosca, A highly efficient supported TiO₂ photocatalyst for wastewater remediation in continuous flow, *Appl Mater Today* 35 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101947>.
- [203] O. Cabezuelo, A. Diego-Lopez, P. Atienzar, M. Luisa Marin, F. Bosca, Optimizing the use of light in supported TiO₂ photocatalysts: Relevance of the shell thickness, *J Photochem Photobiol A Chem* 444 (2023) 114917. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114917>.

-
- [204] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136495>.
- [205] I. Djerdj, A.M. Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples, *J Alloys Compd* 413 (2006) 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.105>.
- [206] D.T. Cromer, K. Herrington, The Structures of Anatase and Rutile, *J Am Chem Soc* 77 (1955) 4708–4709. <https://doi.org/10.1021/ja01623a004>.
- [207] A. Babyszko, A. Wanag, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, Effect of Calcination Temperature of SiO₂/TiO₂ Photocatalysts on UV-VIS and VIS Removal Efficiency of Color Contaminants, *Catalysts* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13010186>.
- [208] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano* 13 (2019) 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.
- [209] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li, Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 7710–7716. <https://doi.org/10.1021/jp7118422>.
- [210] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, 1938. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [211] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal Today* 41 (1998) 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).

- [212] D. Sun, S. Kang, C. Liu, Q. Lu, L. Cui, B. Hu, Effect of zeta potential and particle size on the stability of SiO₂ nanospheres as carrier for ultrasound imaging contrast agents, *Int J Electrochem Sci* 11 (2016) 8520–8529. <https://doi.org/10.20964/2016.10.30>.
- [213] T.C. Long, N. Saleh, R.D. Tilton, G. v. Lowry, B. Veronesi, Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): Implications for nanoparticle neurotoxicity, *Environ Sci Technol* 40 (2006) 4346–4352. <https://doi.org/10.1021/es060589n>.
- [214] J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, H. de Lasa, Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt, *Appl Catal B* 211 (2017) 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>.
- [215] P. Wei, Y. Zhang, Y. Huang, L. Chen, Structural design of SiO₂/TiO₂ materials and their adsorption-photocatalytic activities and mechanism of treating cyanide wastewater, *J Mol Liq* 377 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121519>.
- [216] A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poulisios, C. Dushkin, Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry, *Mater Chem Phys* 106 (2007) 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.035>.
- [217] B. van Driel, A. Artesani, K.J. van den Berg, J. Dik, S. Mosca, B. Rossenaar, J. Hoekstra, A. Davies, A. Nevin, G. Valentini, D. Comelli, New insights into the complex photoluminescence behaviour of titanium white

- pigments, *Dyes and Pigments* 155 (2018) 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.012>.
- [218] K. V. Baiju, A. Zachariah, S. Shukla, S. Biju, M.L.P. Reddy, K.G.K. Warriar, Correlating photoluminescence and photocatalytic activity of mixed-phase nanocrystalline titania, *Catal Letters* 130 (2009) 130–136. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9798-5>.
- [219] L. Zhang, W. Yu, C. Han, J. Guo, Q. Zhang, H. Xie, Q. Shao, Z. Sun, Z. Guo, Large Scaled Synthesis of Heterostructured Electrospun TiO₂/SnO₂ Nanofibers with an Enhanced Photocatalytic Activity, *J Electrochem Soc* 164 (2017) H651. <https://doi.org/10.1149/2.1531709jes>.
- [220] D.K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, S. Lettieri, Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO₂, *Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 9011–9021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00321>.
- [221] J. Nowotny, Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: Impact of point defects on performance, *Energy Environ Sci* 1 (2008) 565–572. <https://doi.org/10.1039/b809111k>.
- [222] M. Vasilopoulou, A.M. Douvas, D.G. Georgiadou, L.C. Palilis, S. Kennou, L. Sygellou, A. Soultati, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, The influence of hydrogenation and oxygen vacancies on molybdenum oxides work function and gap states for application in organic optoelectronics, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 16178–16187. <https://doi.org/10.1021/ja3026906>.
- [223] T.H. Xie, J. Lin, Origin of photocatalytic deactivation of TiO₂ film coated on ceramic substrate, *Journal of Physical*

- Chemistry C 111 (2007) 9968–9974.
<https://doi.org/10.1021/jp072334h>.
- [224] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays, *Appl Phys Lett* 78 (2001) 1125–1127. <https://doi.org/10.1063/1.1350959>.
- [225] B. Choudhury, M. Dey, A. Choudhury, Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping, *Applied Nanoscience (Switzerland)* 4 (2014) 499–506. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0226-9>.
- [226] N.D. Abazović, M.I. Čomor, M.D. Dramićanin, D.J. Jovanović, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 25366–25370. <https://doi.org/10.1021/jp064454f>.
- [227] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.
- [228] T.C. Jagadale, S.P. Takale, R.S. Sonawane, H.M. Joshi, S.I. Patil, B.B. Kale, S.B. Ogale, N-doped TiO₂ nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 14595–14602. <https://doi.org/10.1021/jp803567f>.

-
- [229] M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 16414–16417. <https://doi.org/10.1021/ja207826q>.
- [230] T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, S. Kurita, Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1237–1242. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00424-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00424-2).
- [231] K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei, J. Chen, Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction, *Crystal Research and Technology* 53 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1002/crat.201700157>.
- [232] J.S.J. Hargreaves, Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts, *Catalysis, Structure and Reactivity* 2 (2016) 33–37. <https://doi.org/10.1080/2055074X.2016.1252548>.
- [233] Y. Yang, X. Zhang, J. Jiang, J. Han, W. Li, X. Li, K.M. Yee Leung, S.A. Snyder, P.J.J. Alvarez, Which Micropollutants in Water Environments Deserve More Attention Globally?, *Environ Sci Technol* 56 (2022) 13–29. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04250>.
- [234] B. Erjavec, P. Hudoklin, K. Perc, T. Tišler, M.S. Dolenc, A. Pintar, Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs, *Appl Catal B* 183 (2016) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.033>.

- [235] L. Radetić, J. Marčec, I. Brnardić, T. Čižmar, I. Grčić, Study of Photocatalytic Oxidation of Micropollutants in Water and Intensification Case Study, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12111463>.
- [236] R. Muangmora, K. Roongraung, P. Kemacheevakul, S. Chuangchote, Photocatalytic degradation of pharmaceuticals from water using nitrogen-doped titanium dioxide coated on fiberglass cloth, *J Clean Prod* 397 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136487>.
- [237] E.P. Ferreira-Neto, S. Ullah, V.P. Martinez, J.M.S.C. Yabarrena, M.B. Simões, A.P. Perissinotto, H. Wender, F.S. De Vicente, P.L.M. Noeske, S.J.L. Ribeiro, U.P. Rodrigues-Filho, Thermally stable SiO₂@TiO₂core@shell nanoparticles for application in photocatalytic self-cleaning ceramic tiles, *Mater Adv* 2 (2021) 2085–2096. <https://doi.org/10.1039/d0ma00785d>.
- [238] R.W. Matthews, Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase, *Solar Energy* 38 (1987) 405–413. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(87\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0038-092X(87)90021-1).
- [239] S. Yaparadne, C.P. Tripp, A. Amirbahman, Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO₂-SiO₂ photocatalysts, *J Hazard Mater* 346 (2018) 208–217. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.029>.
- [240] D. Li, Y. Xia, Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, *Nano Lett* 3 (2003) 555–560. <https://doi.org/10.1021/nl034039o>.

-
- [241] Z. Liu, D.D. Sun, P. Guo, J.O. Leckie, An efficient bicomponent TiO₂/SnO₂ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method, *Nano Lett* 7 (2007) 1081–1085. <https://doi.org/10.1021/nl061898e>.
- [242] T. Zhao, Z. Liu, K. Nakata, S. Nishimoto, T. Murakami, Y. Zhao, L. Jiang, A. Fujishima, Multichannel TiO₂ hollow fibers with enhanced photocatalytic activity, *J Mater Chem* 20 (2010) 5095–5099. <https://doi.org/10.1039/c0jm00484g>.
- [243] D.E. Giammar, C.J. Maus, L. Xie, Effects of Particle Size and Crystalline Phase on Lead Adsorption to Titanium Dioxide Nanoparticles, 2007.
- [244] O.B. Tsiok, V. v Brazhkin, A.G. Lyapin, L.G. Khvostantsev, Logarithmic Kinetics of the Amorphous-Amorphous Transformations in SiO₂ and GeO₂ Glasses under High Pressure, 1998.
- [245] S. Bridges, L. Robinson, Drilled solids calculations, in: *A Practical Handbook for Drilling Fluids Processing*, Elsevier, 2020: pp. 105–137. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821341-4.00005-1>.
- [246] C. Dette, M.A. Pérez-Osorio, C.S. Kley, P. Punke, C.E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S.J. Jung, K. Kern, TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region, *Nano Lett* 14 (2014) 6533–6538. <https://doi.org/10.1021/nl503131s>.
- [247] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl Catal A Gen* 389 (2010) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>.

- [248] A. Al-Kattan, A. Wichser, R. Vonbank, S. Brunner, A. Ulrich, S. Zuin, B. Nowack, Release of TiO₂ from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering, *Environmental Sciences: Processes and Impacts* 15 (2013) 2186–2193. <https://doi.org/10.1039/c3em00331k>.
- [249] D. Xiong, T. Fang, L. Yu, X. Sima, W. Zhu, Effects of nano-scale TiO₂, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 1444–1452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.015>.
- [250] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process, 1993.
- [251] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J Environ Chem Eng* 2 (2014) 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- [252] Y.S. Jung, W.T. Lim, J.Y. Park, Y.H. Kim, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environ Technol* 30 (2009) 183–190. <https://doi.org/10.1080/09593330802468848>.
- [253] M. Minella, G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K. Hanna, Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source, *Appl Catal B* 154–155 (2014) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.006>.
- [254] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review,

-
- Appl Catal B 176–177 (2015) 249–265.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>.
- [255] C. Liu, Y. Liu, Z. Dang, S. Zeng, C. Li, Enhancement of heterogeneous photo-Fenton performance of core-shell structured boron-doped reduced graphene oxide wrapped magnetical Fe₃O₄ nanoparticles: Fe(II)/Fe(III) redox and mechanism, Appl Surf Sci 544 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148886>.
- [256] M.G. Tavares, J.L. da S. Duarte, L.M.T.M. Oliveira, E.J.S. Fonseca, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, C.L.P.S. Zanta, Reusable iron magnetic catalyst for organic pollutant removal by Adsorption, Fenton and Photo Fenton process, J Photochem Photobiol A Chem 432 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114089>.
- [257] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, Sep Purif Technol 87 (2012) 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>.
- [258] L.T. Pérez-Poyatos, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Pastrana-Martínez, Magnetite Nanoparticles as Solar Photo-Fenton Catalysts for the Degradation of the 5-Fluorouracil Cytostatic Drug, Nanomaterials 12 (2022).
<https://doi.org/10.3390/nano12244438>.
- [259] X. Li, K. Cui, Z. Guo, T. Yang, Y. Cao, Y. Xiang, H. Chen, M. Xi, Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods, Chemical Engineering Journal 379 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122324>.

- [260] M. Liu, Y. Ye, J. Ye, T. Gao, D. Wang, G. Chen, Z. Song, Recent Advances of Magnetite (Fe₃O₄)-Based Magnetic Materials in Catalytic Applications, *Magnetochemistry* 9 (2023). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9040110>.
- [261] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications, *Nat Mater* 5 (2006) 567–573. <https://doi.org/10.1038/nmat1672>.
- [262] S. Chakraborty, K.S. Sharma, A. Rajeswari, K. V. Vimalnath, H.D. Sarma, U. Pandey, Jagannath, R.S. Ningthoujam, R.K. Vatsa, A. Dash, Radiolanthanide-loaded agglomerated Fe₃O₄ nanoparticles for possible use in the treatment of arthritis: formulation, characterization and evaluation in rats, *J Mater Chem B* 3 (2015) 5455–5466. <https://doi.org/10.1039/c5tb00677e>.
- [263] C. Liu, Y. Liu, Z. Dang, S. Zeng, C. Li, Enhancement of heterogeneous photo-Fenton performance of core-shell structured boron-doped reduced graphene oxide wrapped magnetical Fe₃O₄ nanoparticles: Fe(II)/Fe(III) redox and mechanism, *Appl Surf Sci* 544 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148886>.
- [264] Y. AlSalka, L.I. Granone, W. Ramadan, A. Hakki, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations, *Appl Catal B* 244 (2019) 1065–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.014>.
- [265] K. Zhang, T. Dong, G. Xie, L. Guan, B. Guo, Q. Xiang, Y. Dai, L. Tian, A. Batool, S.U. Jan, R. Boddula, A.A. Thebo, J.R. Gong, Sacrificial Interlayer for Promoting Charge Transport in Hematite Photoanode, *ACS Appl Mater*

- Interfaces 9 (2017) 42723–42733.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b13163>.
- [266] W. Li, D. Zhao, Extension of the stöber method to construct mesoporous SiO₂ and TiO₂ shells for uniform multifunctional core-shell structures, *Advanced Materials* 25 (2013) 142–149.
<https://doi.org/10.1002/adma.201203547>.
- [267] T. Xin, M. Ma, H. Zhang, J. Gu, S. Wang, M. Liu, Q. Zhang, A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe₃O₄@TiO₂, core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts, *Appl Surf Sci* 288 (2014) 51–59.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.108>.
- [268] H. Li, Y. Zhang, S. Wang, Q. Wu, C. Liu, Study on nanomagnets supported TiO₂ photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique, *J Hazard Mater* 169 (2009) 1045–1053. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.040>.
- [269] Y. Li, X. Xu, D. Qi, C. Deng, P. Yang, X. Zhang, Novel Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres for selective enrichment of phosphopeptides in phosphoproteome analysis, *J Proteome Res* 7 (2008) 2526–2538.
<https://doi.org/10.1021/pr700582z>.
- [270] J. Jing, J. Li, J. Feng, W. Li, W.W. Yu, Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe₃O₄/TiO₂ composite photocatalysts, *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 355–360.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.058>.
- [271] Y. Gao, B. Chen, H. Li, Y. Ma, Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst

- and its catalytic properties, *Mater Chem Phys* 80 (2003) 348–355. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00515-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00515-1).
- [272] R. Bickley, W. Yorkshire, U.K.B.D. Idp, T. Gonzalez-carreio, A.R. Gonzalez-elipe, G. Munuera, Characterisation of Iron / Titanium Oxide Photocatalysts, 90 (2000) 2257–2264.
- [273] M.I. Litter, J.A. Navío, Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti(IV)Fe(III) oxides: photodegradation of oligocarboxylic acids, *J Photochem Photobiol A Chem* 84 (1994) 183–193. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03858-9](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03858-9).
- [274] D. Beydoun, R. Amal, G.K.C. Low, S. McEvoy, Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4387–4396. <https://doi.org/10.1021/jp992088c>.
- [275] Y. Yu, L. Yan, J. Cheng, C. Jing, Mechanistic insights into TiO₂ thickness in Fe₃O₄@TiO₂-GO composites for enrofloxacin photodegradation, *Chemical Engineering Journal* 325 (2017) 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.092>.
- [276] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, P25-graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS Nano* 4 (2010) 380–386. <https://doi.org/10.1021/nn901221k>.
- [277] J.G. Radich, A.L. Krenselewski, J. Zhu, P. V. Kamat, Is graphene a stable platform for photocatalysis? Mineralization of reduced graphene oxide with UV-irradiated TiO₂ nanoparticles, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 4662–4668. <https://doi.org/10.1021/cm5026552>.
- [278] A. Diego-Lopez, O. Cabezuelo, A. Vidal-Moya, M.L. Marin, F. Bosca, Synthesis and mechanistic insights of

- SiO₂@WO₃@Fe₃O₄ as a Novel Supported Photocatalyst for Wastewater Remediation under Visible Light, *Appl Mater Today* 33 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101879>.
- [279] S. Fadaei, M. Noorisepehr, H. Pourzamani, M. Salari, M. Moradnia, M. Darvishmotevalli, N. Mengelizadeh, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe₃O₄magnetic nanoparticles for degradation of Reactive Black 5: Batch and column study, *J Environ Chem Eng* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105414>.
- [280] J. Yan, M. Lei, L. Zhu, M.N. Anjum, J. Zou, H. Tang, Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate, *J Hazard Mater* 186 (2011) 1398–1404. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.017>.
- [281] E.M. Bomhard, S.Y. Brendler-Schwaab, A. Freyberger, B.A. Herbold, K.H. Leser, M. Richter, O-Phenylphenol and its Sodium and Potassium Salts: A Toxicological Assessment, *Crit Rev Toxicol* 32 (2002) 551–626.
- [282] X. Peng, Y. Yu, C. Tang, J. Tan, Q. Huang, Z. Wang, Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China, *Science of the Total Environment* 397 (2008) 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059>.
- [283] N. Jonkers, A. Sousa, S. Galante-Oliveira, C.M. Barroso, H.P.E. Kohler, W. Giger, Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal, *Environmental Science and Pollution Research* 17 (2010) 834–843. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0275-5>.

- [284] S. Chafi, A. Azzouz, E. Ballesteros, Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco), *Chemosphere* 287 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132202>.
- [285] A. Azzouz, E. Ballesteros, Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection, *J Chromatogr A* 1360 (2014) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.059>.
- [286] N. Nazar, A.K. Kumaran, A.S. Athira, M. Sivadas, S.K. Panda, K. Banerjee, N.S. Chatterjee, Untargeted metabolomics reveals potential health risks associated with chronic exposure to environmentally relevant concentrations of 2-Phenylphenol, *Science of the Total Environment* 912 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169172>.
- [287] K. Petcharoen, A. Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical coprecipitation method, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* 177 (2012) 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>.
- [288] E. Liu, H. Yuan, Z. Kou, X. Wu, Q. Xu, Y. Zhai, Y. Sui, B. You, J. Du, H. Zhai, Investigation on spin dependent transport properties of core-shell structural Fe₃O₄/ZnS nanocomposites for spintronic application, *Sci Rep* 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11164>.
- [289] W. Wang, J. Chen, X. Zhang, Y. Huang, W. Li, H. Yu, Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature,

-
- Nature Publishing Group (2016) 1–10.
<https://doi.org/10.1038/srep20491>.
- [290] J. Rabani, Sandwich colloids of ZnO and ZnS in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 7707–7713. <https://doi.org/10.1021/j100359a035>.
- [291] L. Qiao, Z. Fu, J. Li, J. Ghosen, M. Zeng, J. Stebbins, P.N. Prasad, M.T. Swihart, Standardizing Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetite (Fe₃O₄) Nanocrystals by Identifying and Exploiting Effects of Organic Impurities, *ACS Nano* 11 (2017) 6370–6381. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02752>.
- [292] W.A. Dollase, *Solid state chemistry and its applications* by A. R. West, 1985. <https://doi.org/10.1107/s0108768185002476>.
- [293] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [294] J. Zhang, S. Fan, B. Lu, Q. Cai, J. Zhao, S. Zang, Photodegradation of naphthalene over Fe₃O₄ under visible light irradiation, *R Soc Open Sci* 6 (2019). <https://doi.org/10.1098/rsos.181779>.
- [295] J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, H. de Lasa, Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt, *Appl Catal B* 211 (2017) 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>.

- [296] C. Dette, M.A. Pérez-Osorio, C.S. Kley, P. Punke, C.E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S.J. Jung, K. Kern, TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region, *Nano Lett* 14 (2014) 6533–6538. <https://doi.org/10.1021/nl503131s>.
- [297] X. An, Q. Tang, H. Lan, H. Liu, J. Qu, Polyoxometalates/TiO₂ Fenton-like photocatalysts with rearranged oxygen vacancies for enhanced synergetic degradation, *Appl Catal B* 244 (2019) 407–413. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.063>.
- [298] R.A. Bini, R.F.C. Marques, F.J. Santos, J.A. Chaker, M. Jafelicci, Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different amino-functional alkoxy silanes, *J Magn Magn Mater* 324 (2012) 534–539. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.035>.
- [299] D.L. Liao, G.S. Wu, B.Q. Liao, Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 348 (2009) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.036>.
- [300] L. Xu, J. Wang, Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Appl Catal B* 123–124 (2012) 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>.
- [301] G.R. Buettner, Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V, *Free Radic Biol Med* 3 (1987) 259–303. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(87\)80033-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(87)80033-3).
- [302] M.D. Paciolla, G. Davies, S.A. Jansen, Generation of Hydroxyl Radicals from Metal-Loaded Humic Acids, *Environ Sci Technol* 33 (1999) 1814–1818. <https://doi.org/10.1021/es980921y>.

-
- [303] G.R. Buettner, Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V, *Free Radic Biol Med* 3 (1987) 259–303. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(87\)80033-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(87)80033-3).
- [304] J.R. Harbour, M.L. Hair, Superoxide generation in the photolysis of aqueous cadmium sulfide dispersions. Detection by spin trapping, *J Phys Chem* 81 (1977) 1791–1793. <https://doi.org/10.1021/j100533a015>.
- [305] A.S.W. Li, C.F. Chignell, SPECTROSCOPIC STUDIES OF CUTANEOUS PHOTOSENSITIZING AGENTS—IX. A SPIN TRAPPING STUDY OF THE PHOTOLYSIS OF AMIODARONE AND DESETHYLAMIODARONE, *Photochem Photobiol* 45 (1987) 191–197. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1987.tb05363.x>.
- [306] D. Dvoranová, Z. Barbieriková, V. Brezová, Radical Intermediates in Photoinduced Reactions on TiO₂ (An EPR Spin Trapping Study), *Molecules* 19 (2014) 17279–17304. <https://doi.org/10.3390/molecules191117279>.
- [307] E. Finkelstein, G.M. Rosen, E.J. Rauckman, Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects, *Arch Biochem Biophys* 200 (1980) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(80\)90323-9](https://doi.org/10.1016/0003-9861(80)90323-9).
- [308] I. Fenoglio, G. Greco, S. Livraghi, B. Fubini, Non-UV-induced radical reactions at the surface of tio₂ nanoparticles that may trigger toxic responses, *Chemistry - A European Journal* 15 (2009) 4614–4621. <https://doi.org/10.1002/chem.200802542>.
- [309] L.D. Sánchez, S.F.M. Taxt-Lamolle, E.O. Hole, A. Krivokapić, E. Sagstuen, H.J. Haugen, TiO₂ suspension exposed to H₂O₂ in ambient light or darkness: Degradation of methylene blue and EPR evidence for

- radical oxygen species, *Appl Catal B* 142–143 (2013) 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.017>.
- [310] N. Tian, L.C. Schmidt, M.J.A. Lameiro, M.I. Polo-López, M.L. Marín, F. Boscá, I. del C. González, A.H. Lehmann, S. Giannakis, Why is HSO₅⁻ so effective against bacteria? Insights into the mechanisms of *Escherichia coli* disinfection by unactivated peroxymonosulfate, *Water Res* 254 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121441>.
- [311] K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction using a WO₃ suspension catalyst and an Fe³⁺/Fe²⁺ redox system, *Chem Phys Lett* 277 (1997) 387–391. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00903-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00903-2).
- [312] J.M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, F.J. Millero, Oxidation of nanomolar level of Fe(II) with oxygen in natural waters, *Environ Sci Technol* 39 (2005) 2073–2079. <https://doi.org/10.1021/es049748y>.
- [313] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite+H₂O₂+UV Process, *International Journal of Environmental Science and Development* 7 (2016) 325–329. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2016.V7.793>.
- [314] P.S. Rao, E. Hayon, Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxy radicals. O₂⁻ and .HO₂, *J Phys Chem* 79 (1975) 397–402. <https://doi.org/10.1021/j100571a021>.
- [315] V. Brezová, D. Dvoranová, A. Staško, Characterization of titanium dioxide photoactivity following the formation of

- radicals by EPR spectroscopy, *Research on Chemical Intermediates* 33 (2007) 251–268. <https://doi.org/10.1163/156856707779238630>.
- [316] Z. Wei, F.A. Villamena, L.K. Weavers, Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study, *Environ Sci Technol* 51 (2017) 3410–3417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05392>.
- [317] E. Stumm-Zollinger, G.M. Fair, Biodegradation of steroid hormones., *Journal of the Water Pollution Control Federation* 37 (1965) 1506–1510.
- [318] H.H. Tabak, R.L. Bunch, Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage, *Dev. Ind. Microbiol* 11 (1970) 367–376.
- [319] UNEP, Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) - Texts and Annexes, Secretariat of the Stockholm Convention (SSC) (2019) 79.
- [320] Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products, (2019). <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>.
- [321] Contaminants of Emerging Concern in the Environment, Reston, VA, 2017.
- [322] J.H. Al-Rifai, H. Khabbaz, A.I. Schäfer, Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, *Sep Purif Technol* 77 (2011) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.020>.

- [323] U. von Gunten, Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track?, *Environ Sci Technol* 52 (2018) 5062–5075. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- [324] D.N. Jadhav, A.K. Vanjara, Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon, 2004.
- [325] G.S. Veeresh, P. Kumar, I. Mehrotra, Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review, *Water Res* 39 (2005) 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.028>.
- [326] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y.A. El-Taweel, O. Abdelwahab, E.M. Nassef, Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor, 2013. www.electrochemsci.org.
- [327] N. v. Pradeep, S. Anupama, K. Navya, H.N. Shalini, M. Idris, U.S. Hampannavar, Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review, *Appl Water Sci* 5 (2015) 105–112. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0176-8>.
- [328] National Pollutant Release Inventory (NPRI) Substance List, (n.d.). <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/national-pollutant-release-inventory/substances-list.html> (accessed February 19, 2023).
- [329] Emergency Planning and Community Right to Know Act (EPCRA) Section 313 Chemical list for reporting year 2014, (n.d.). <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-chemical-list-ry-2014-including-toxic-chemical-categories> (accessed February 19, 2023).

-
- [330] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, N.S. Thomaidis, J. Xu, Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review, *J Hazard Mater* 323 (2017) 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.
- [331] N. Khan, F. Basheer, I. Farooqi, Treatment of Pulp and paper mill wastewater by column type sequencing batch reactor, *Journal of Industrial Research and Technology* 1 (2011) 12–16.
- [332] L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas, A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater, *Curr Pollut Rep* 2 (2016) 157–167. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>.
- [333] R. Subha, O. Sridevi, D. Anitha, D. Sudha, Treatment methods for the removal of phenol from water, in: ICSSCET, 2015.
- [334] Y. Abdel-Maksoud, E. Imam, A. Ramadan, TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review, *Catalysts* 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/catal6090138>.
- [335] Z. Zahra, Z. Habib, S. Chung, M.A. Badshah, Exposure Route of TiO₂ NPs from Industrial Applications to Wastewater Treatment and Their Impacts on the Agro-Environment, *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10081469>.
- [336] P.S. Mukherjee, A.K. Ray, Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment, *Chem Eng Technol* 22 (1999) 253–260.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199903\)22:3<253::AID-CEAT253>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199903)22:3<253::AID-CEAT253>3.0.CO;2-X).

- [337] A.K. Ray, A. Beenackers, A photocatalytic reactor for water purification and use thereof, WO1997037936A1, 1997.
- [338] E.P. Ferreira-Neto, S. Ullah, M.B. Simões, A.P. Perissinotto, F.S. de Vicente, P.L.M. Noeske, S.J.L. Ribeiro, U.P. Rodrigues-Filho, Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 570 (2019) 293–305. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.036>.
- [339] D. Chen, A.K. Ray, Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res* 32 (1998) 3223–3234. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00118-3).
- [340] A.K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, Novel Swirl-Flow Reactor for Kinetic Studies of Semiconductor Photocatalysis, *AIChE Journal* 43 (1997) 2571–2578. <https://doi.org/10.1002/aic.690431018>.
- [341] A. Hernández-Zanoletty, O. Cabezuelo, A. París-Reche, I. Oller, M.I. Polo-López, A. Agüera, P. Plaza, M.L. Marín, F. Boscá, S. Malato, Assessment of new immobilized photocatalysts based on TiO₂ for wastewater decontamination, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 111291. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111291>.
- [342] M.-C. Lin, S.-N. Lai, K.T. Le, J.M. Wu, Self-powered photoelectrochemical quartz/TiO₂ microsystem through piezopotential sensitized photocatalytic process, *Nano Energy* 91 (2022) 106640.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106640>.
- [343] G. Pintori, E. Cattaruzza, XPS/ESCA on glass surfaces: A useful tool for ancient and modern materials, *Optical Materials*: X 13 (2022) 100108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100108>.
- [344] X. Zhu, G. Wen, H. Liu, S. Han, S. Chen, Q. Kong, W. Feng, One-step hydrothermal synthesis and characterization of Cu-doped TiO₂ nanoparticles/nanobucks/nanorods with enhanced photocatalytic performance under simulated solar light, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (2019) 13826–13834. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01766-3>.
- [345] A. Wiatrowski, M. Mazur, A. Obstarczyk, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Gibson, Comparison of the Physicochemical Properties of TiO₂ Thin Films Obtained by Magnetron Sputtering with Continuous and Pulsed Gas Flow, *Coatings* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/coatings8110412>.
- [346] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl Surf Sci* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [347] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci Rep* 6 (2016) 32355. <https://doi.org/10.1038/srep32355>.

- [348] G.H. Major, N. Fairley, P.M.A. Sherwood, M.R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova, Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38 (2020) 61203. <https://doi.org/10.1116/6.0000377>.
- [349] J.S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. de Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations, in: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, 2017: pp. 19–51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.
- [350] D.L. Liao, G.S. Wu, B.Q. Liao, Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 348 (2009) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.036>.
- [351] F. Rouquerol, J. Rouquerol, S. Kenneth, G. Mauri, P. Llewellyn, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Second, Academic Press, France, 2012.
- [352] Z. Yin, X. Zhang, X. Yuan, W. Wei, Y. Xiao, S. Cao, Constructing TiO₂@Bi₂O₃ multi-heterojunction hollow structure for enhanced visible-light photocatalytic performance, *J Clean Prod* 375 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134112>.
- [353] X. xuan Zhang, Y. guan Xiao, S. sheng Cao, Z. liang Yin, Z.Q. Liu, Ternary TiO₂@Bi₂O₃@TiO₂ hollow photocatalyst drives robust visible-light photocatalytic performance and excellent recyclability, *J Clean Prod* 352 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131560>.

- [354] T.T.T. Dang, S.T.T. Le, D. Channei, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk, Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process, *Research on Chemical Intermediates* 42 (2016) 5961–5974. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2417-3>.
- [355] F. Bosca, M.L. Marin, O. Cabezuelo, L. Ponce, Fotocatalizador para el tratamiento de fluidos que contengan materia orgánica, P202230020, 2022.

Annex I

Dissemination of results

Published papers from this Thesis

- ❖ O. Cabezuelo, R. Martinez-Haya, N. Montes, F. Bosca, M.L. Marin, Heterogeneous riboflavin-based photocatalyst for pollutant oxidation through electron transfer processes, *Applied Catalysis B: Environmental* 298 (2021) 120497. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120497>.
- ❖ O. Cabezuelo, A. Diego-Lopez, P. Atienzar, M. Luisa Marin, F. Bosca, Optimizing the use of light in supported TiO₂ photocatalysts: Relevance of the shell thickness, *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry* 444 (2023) 114917. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114917>
- ❖ A. Hernández-Zanoletty, O. Cabezuelo, A. París-Reche, I. Oller, M.I. Polo-López, A. Agüera, P. Plaza, M.L. Marín, F. Boscá, S. Malato, Assessment of new immobilized photocatalysts based on TiO₂ for wastewater decontamination, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023) 111291. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111291>
- ❖ O. Cabezuelo, L.N. Ponce-Gonzalez, M.L. Marin, F. Bosca, A highly efficient supported TiO₂ photocatalyst for wastewater remediation in continuous flow, *Applied Materials Today* 35 (2023) 101947. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101947>

Patent granted from this Thesis

- ❖ F. Bosca, M.L. Marin, O. Cabezuelo, L. Ponce, Fotocatalizador para el tratamiento de fluidos que contengan materia orgánica, P202230020, 2022

Additional papers published during this Thesis

- ❖ A. Diego-Lopez, O. Cabezuelo, A. Vidal-Moya, M.L. Marin, F. Bosca, Synthesis and mechanistic insights of $\text{SiO}_2@ \text{WO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ as a Novel Supported Photocatalyst for Wastewater Remediation under Visible Light, *Applied Materials Today* 33 (2023) 101879. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101879>
- ❖ A. Blazquez-Moraleja, O. Cabezuelo, R. Martínez-Moraleja, L. Schmidt, F. Bosca, M.L. Marín, Organic photoredox catalysts: tuning the operating mechanisms in the degradation of pollutants, *Pure and Applied Chemistry* 95 (2023) 1206. <https://doi.org/10.1515/pac-2022-1206>
- ❖ Y. Bdour, G. Beaton, J. Gomez-Cruz, O. Cabezuelo, K. Stamplecoskie, C. Escobedo, Hybrid plasmonic metasurface as enhanced Raman hot-spots for pesticide detection at ultralow concentrations, *Chemical Communications* 59 (2023) 8536–8539. <https://doi.org/10.1039/d3cc01015e>

