

## 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  $\text{TiO}_2$  en la eficiencia fotocatalítica de fotocatalizadores soportados de  $\text{SiO}_2@TiO_2$ . El objetivo principal fue optimizar la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  en los procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes. Además, se introdujeron modificaciones en el método sintético sol-gel para los fotocatalizadores  $\text{SiO}_2@TiO_2$ , con la intención de controlar tanto la velocidad de formación como el espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$  sobre las esferas de  $\text{SiO}_2$ . Tras llevar a cabo una caracterización exhaustiva de estos materiales, se evaluó la eficiencia fotocatalítica en relación con la cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente en cada fotocatalizador  $\text{SiO}_2@TiO_2$ . Los resultados revelaron una dependencia significativa de la actividad fotocatalítica con el espesor de la capa de  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{SiO}_2@TiO_2$ , así como de lana de vidrio recubierta con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{GW}_TiO_2$ ). 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  unido al  $\text{TiO}_2$  puede desarrollar reacciones de foto-Fenton a pH neutro. Además, se evaluaron  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Finalmente, con el objetivo de implementar materiales soportados de  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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.