



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Desarrollo de nuevos fotocatalizadores heterogéneos
basados en In_2O_3 soportado para la descontaminación de
aguas

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Blasco Bilbao, Nerea

Tutor/a: Marín García, María Luisa

Cotutor/a externo: Bosca Mayans, Francisco

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

El uso excesivo de los recursos hídricos y la contaminación de las fuentes naturales han incrementado la presión sobre el suministro de agua, reduciendo tanto su disponibilidad como su calidad. Esta situación representa un riesgo significativo para la salud humana y los ecosistemas, por lo que la descontaminación del agua para su reutilización resulta esencial.

Para enfrentar esta problemática, los procesos de oxidación avanzada, concretamente, la fotocatalisis heterogénea basada en semiconductores, ha demostrado un potencial prometedor. El TiO_2 , conocido por su capacidad para producir radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), es una de las estrategias de descontaminación más estudiadas. Sin embargo, solo absorbe luz en el UV por lo que aprovecha poco el espectro solar. En este contexto, el semiconductor In_2O_3 presenta un mayor aprovechamiento de la luz del sol, lo cual lo convierte en un posible candidato para su uso en descontaminación fotocatalítica y/o generación de hidrógeno. También destacar, que el uso de soportes para la inmovilización de estos semiconductores aumenta su actividad fotocatalítica evitando su aglomeración y facilita su uso en flujo continuo a gran escala.

De esta forma, el presente trabajo se enfocó en la síntesis de nuevos fotocatalizadores basados en In_2O_3 soportado mediante el uso de disolventes convencionales y disolventes eutécticos profundos (DES). Dada la amplia experiencia del equipo de investigación en la síntesis de fotocatalizadores soportados de SiO_2 y TiO_2 , se pensó preparar materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$. Así, primero se hizo un optimizado de las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y después se soportó el In_2O_3 en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Variando diferentes parámetros como los moles de InCl_3 , los moles de NH_4OH y la relación entre ambos, se obtuvieron diferentes recubrimientos con tamaños de cristal y cargas de In_2O_3 distintas. También se exploró la síntesis de los mismos utilizando disolventes eutécticos profundos (DES), a partir de los que se logró un menor recubrimiento de In_2O_3 . Tras la síntesis se caracterizaron todos los fotocatalizadores sintetizados por distintas técnicas.

El estudio de la actividad fotocatalítica de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$, se realizó comparando estas con los resultados obtenidos para las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. A partir de la degradación del contaminante 1H-benzotriazol, se demostró que, al irradiar con LEDs a 365 nm, la presencia de cristales de In_2O_3 sobre las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ no mejoraba las propiedades fotocatalíticas del material. Posiblemente, este efecto se deba a que, aunque el In_2O_3 favorezca la separación de cargas del TiO_2 y viceversa, haya un proceso de “back electron transfer” entre la banda de valencia del In_2O_3 y el agua oxidada. Esto impedirá que el proceso redox evolucione y que se dé lugar a la formación de radicales $\text{OH}\cdot$ por la oxidación del agua. Consecuentemente, la degradación del benzotriazol se ralentiza. También se realizaron medidas de fluorescencia de los fotocatalizadores sintetizados, sin embargo, no fueron congruentes con los resultados fotocatalíticos obtenidos ya que la fluorescencia aumentaba cuanto mayor era la cantidad de In_2O_3 .

A pesar de que los resultados obtenidos en fotodegradación de este contaminante no han mejorado los logrados para $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, se explorará su eficiencia en otras aplicaciones como generación de H_2 .

Palabras clave: Procesos de oxidación avanzada, fotocatalisis heterogénea, In_2O_3 , TiO_2 , heterounión, benzotriazol.

Resum

L'ús excessiu dels recursos hídrics i la contaminació de les fonts naturals han incrementat la pressió sobre el subministrament d'aigua, reduint tant la seua disponibilitat com la seua qualitat. Aquesta situació representa un risc significatiu per a la salut humana i els ecosistemes, per la qual cosa la descontaminació de l'aigua per a la seua reutilització resulta essencial.

Per a enfrontar aquesta problemàtica, els processos d'oxidació avançada, concretament, la fotocàlisis heterogènia basada en semiconductors, ha demostrat un potencial prometedori. El TiO_2 , conegut per la seua capacitat per a produir radicals hidroxil ($\text{OH}\bullet$), és una de les estratègies de descontaminació més estudiades. No obstant això, només absorbeix llum en l'UV pel que aprofita poc l'espectre solar. En aquest context, el semiconductor In_2O_3 presenta un major aprofitament de la llum del sol, el que el converteix en un possible candidat per al seu ús en descontaminació fotocatalítica i/o generació d'hidrogen. També destacar, que l'ús de suports per a la immobilització d'aquests semiconductors augmenta la seua activitat fotocatalítica evitant la seua aglomeració i facilita el seu ús en flux continu a gran escala.

D'aquesta manera, el present treball es va enfocar en la síntesi de nous fotocatalitzadors basats en In_2O_3 suportat mitjançant l'ús de dissolvents convencionals i dissolvents eutèctics profunds (DES). Donada l'àmplia experiència del grup d'investigació en la síntesi de fotocatalitzadors suportats de SiO_2 i TiO_2 , es va pensar preparar materials $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$. Així, primer es va fer un optimitzat de les esferes de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ i després es va suportar el In_2O_3 en les esferes de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. Variant diferents paràmetres com els mols de InCl_3 , els mols de NH_4OH i la relació entre tots dos, es van obtenir diferents recobriments amb grandàries de cristall i càrregues de In_2O_3 distintes. També es va explorar la síntesi dels mateixos utilitzant dissolvents eutèctics profunds (DES), a partir dels quals es va aconseguir un menor recobriment de In_2O_3 . Després de la síntesi es van caracteritzar tots els fotocatalitzadors sintetitzats per diferents tècniques.

L'estudi de l'activitat fotocatalítica de les esferes $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$, es va realitzar comparant aquestes amb els resultats obtinguts per a les esferes $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. A partir de la degradació del contaminant 1H-benzotriazol, es va demostrar que, en irradiar amb LEDs a 365 nm, la presència de cristalls de In_2O_3 sobre les esferes de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ no millorava les propietats fotocatalítiques del material. Possiblement, aquest efecte es deu al fet que, encara que el In_2O_3 afavorisca la separació de càrregues del TiO_2 i viceversa, hi haja un procés de "back electron transfer" entre la banda de valència del In_2O_3 i l'aigua oxidada. Això impedirà que el procés redox evolucione i que es done lloc a la formació de radicals $\text{OH}\bullet$ per l'oxidació de l'aigua. Conseqüentment, la degradació del benzotriazol s'alentix. També es van realitzar mesures de fluorescència dels fotocatalitzadors sintetitzats, no obstant això, no van ser congruents amb els resultats fotocatalítics obtinguts ja que la fluorescència augmentava com més gran era la quantitat de In_2O_3 .

A pesar que els resultats obtinguts en fotodegradació d'aquest contaminant no han millorat els obtinguts amb $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, s'explorarà la seua eficiència en altres aplicacions com la generació d' H_2 .

Paraules clau: processos d'oxidació avançada, fotocàlisis heterogènia, In_2O_3 , TiO_2 , heterounió, benzotriazol.

Abstract

The excessive use of water resources and the pollution of natural sources have increased pressure on the water supply, reducing both its availability and quality. This situation poses a significant risk to human health and ecosystems, making water decontamination for reuse essential.

To solve this issue, advanced oxidation processes, specifically semiconductor-based heterogeneous photocatalysis, have shown promising potential. TiO_2 , known for its ability to produce hydroxyl radicals ($\text{OH}\bullet$), is one of the most studied decontamination strategies. However, it only absorbs UV light, thus utilizing a small portion of the solar spectrum. In this context, the semiconductor In_2O_3 takes better advantage of sunlight, making it a potential candidate for use in photocatalytic decontamination and/or hydrogen generation. It is also worth mentioning that the use of supports for immobilizing these semiconductors increases their photocatalytic activity by preventing agglomeration and facilitating their use in large-scale continuous flow systems.

Thus, the present work focused on the synthesis of new photocatalysts based on In_2O_3 supported by the use of conventional solvents and deep eutectic solvents (DES). Given the research group's extensive experience in synthesizing supported SiO_2 and TiO_2 photocatalysts, it was proposed to prepare $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ materials. First, the $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres were optimized, and then In_2O_3 was supported on the $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres. By varying different parameters such as the moles of InCl_3 , the moles of NH_4OH , and the ratio between the two, different coatings with distinct crystal sizes and In_2O_3 loads were obtained. The synthesis of the same was also explored using deep eutectic solvents (DES), resulting in a lower In_2O_3 coating. After the synthesis, all the photocatalysts were characterized using various techniques.

The study of the photocatalytic activity of the $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ spheres was carried out by comparing them with the results obtained for the $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres. Based on the degradation of the contaminant 1H-benzotriazole, it was demonstrated that, upon irradiation with LEDs at 365 nm, the presence of In_2O_3 crystals on the $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres did not improve the photocatalytic properties of the material. This effect is possibly due to the fact that, although In_2O_3 promotes charge separation in TiO_2 and vice versa, there may be a "back electron transfer" process between the valence band of In_2O_3 and the oxidized water. This would prevent the redox process from progressing and hinder the formation of $\text{OH}\bullet$ radicals through water oxidation. Consequently, the degradation of benzotriazole slows down. Fluorescence measurements were also performed on the synthesized photocatalysts; however, they were not consistent with the obtained photocatalytic results, as fluorescence increased with higher amounts of In_2O_3 .

Although the results obtained in the photodegradation of this contaminant did not surpass those obtained with $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, its efficiency will be explored in other applications, such as hydrogen generation.

Keywords: Advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, In_2O_3 , TiO_2 , heterojunction, benzotriazole.

Listado de acrónimos y abreviaturas

EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
BTA	1H-benzotriazol
AOP	Procesos de oxidación avanzada (<i>Advanced oxidation processes</i>)
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
ROS	Especies reactivas de oxígeno (<i>Reactive oxygen species</i>)
Eg	Banda prohibida
SA	Semiconductor A
SB	Semiconductor B
SO	Semiconductor oxidante
SR	Semiconductor reductor
DES	Disolventes Eutécticos Profundos
HBA	Especie aceptora de enlaces de hidrógeno (<i>Hydrogen bond acceptor</i>)
HBD	Especie donora de enlaces de hidrógeno (<i>Hydrogen bond donor</i>)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (<i>High-Performande Liquid Cromatography</i>)
TOC	Carbono orgánico total (<i>Total Organic Carbon</i>)
NHE	Electrodo Normal de Hidrógeno

Guía de nomenclatura de muestras

Con el objetivo de facilitar la lectura del documento, se presenta un listado de todas las nomenclaturas mencionadas a lo largo del trabajo, destacando las principales diferencias entre las síntesis de cada una de ellas:

Muestra	Composición	Método de síntesis	mmol _{reactivos} /g _{esferas}	Condiciones de reacción
IN-MH	Cristales In ₂ O ₃	Hidrotermal	26.7 InCl ₃ , 75.3 NH ₄ OH	P y T ^a altas
IN-MP		Deposición-calcinación	2 InCl ₃ , 1 NH ₄ OH	T ^a ambiente
SI-MH	SiO ₂ @In ₂ O ₃	Deposición-calcinación	17.1 InCl ₃	P y T ^a altas
SI-A		Hidrólisis por H ₂ O	16.7 InCl ₃	T ^a ambiente
SI-H		Hidrólisis por aire humidificado	16.7 InCl ₃	
SI-B		Hidrólisis por NH ₄ OH	16.7 InCl ₃	
SI-U		Agente de unión	0.34 InCl ₃ , 26.6 In ₂ O ₃	
ST-H0	SiO ₂ @TiO ₂	Hidrólisis por aire humidificado	17.9	T ^a alta
ST-H1			8.1	
ST-A0		Hidrólisis por H ₂ O	16.8 TTIP	T ^a ambiente
ST-A1			11.4 TTIP	
ST-A2			7.4 TTIP	
ST-A3'			5.7 TTIP	
ST-A4			3.7 TTIP	
ST-A3			5.2 TTIP	
ST-A3a		5.2 TTIP	T ^a ambiente Condiciones anhidras	
STI-0		SiO ₂ @TiO ₂ @In ₂ O ₃	Deposición-calcinación	1 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH
STI-0A1	2 InCl ₃ , 3.51 NH ₄ OH			
STI-0A2	0.5 InCl ₃ , 0.87 NH ₄ OH			
STI-0B3	2 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH			
STI-0B4	0.4 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH			
STI-0C	1 InCl ₃ , 3.51 NH ₄ OH			
STI-0-EG	Deposición-calcinación		1 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH	Disolventes (DES) ChCl: EG 1:2
STI-0A1-EG			2 InCl ₃ , 3.51 NH ₄ OH	
STI-0A2-EG			0.5 InCl ₃ , 0.87 NH ₄ OH	
STI-0B3-EG			2 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH	
STI-0B4-EG	0.4 InCl ₃ , 1.75 NH ₄ OH			

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Problemática medioambiental	11
1.2 Benzotriazoles	13
1.3 Procesos de oxidación avanzada	13
1.4 Principios básicos en fotocatalisis heterogénea	14
1.5 Óxido de titanio (IV)	17
1.6 Óxido de indio (III)	18
1.7 Heterouniones.....	19
1.8 Disolventes Eutécticos Profundos (DES) para modificaciones morfológicas de fotocatalizadores	22
2. OBJETIVOS	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 Reactivos	25
3.2 Síntesis de cristales de In_2O_3	25
3.2.1 Síntesis de IN-MH	25
3.2.2 Síntesis de IN-MP	25
3.3 Síntesis de esferas SiO_2	26
3.3.1 Síntesis esferas SiO_2 grandes	26
3.3.2 Síntesis esferas SiO_2 pequeñas	26
3.4 Síntesis de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$	26
3.4.1 Síntesis de SI-U.....	27
3.4.2 Síntesis de SI-MH	27
3.4.3 Síntesis de SI-A, SI-B, SI-H	27
3.5 Síntesis de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	28
3.5.1. Síntesis de ST-H.....	29
3.5.2. Síntesis de ST-A.....	30
3.6 Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$	30
3.6.1 Síntesis en medio acuoso.....	30
3.6.2 Síntesis mediante uso de DES	32
3.7 Actividad fotocatalítica en degradación de contaminantes.....	33
3.7.1 Degradación fotocatalítica de benzotriazol	33
3.7.2 Seguimiento de la degradación por HPLC	34

3.7.3 Seguimiento de la reacción por TOC.....	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Síntesis y caracterización de cristales de In_2O_3	38
4.2 Síntesis y caracterización de esferas SiO_2	40
4.3 Síntesis y caracterización de $\text{SiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$	42
4.4 Síntesis y caracterización de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	44
4.4.1 Optimización del método de síntesis	45
4.4.2 Optimización del precursor TTIP adicionado en la síntesis.....	46
4.5 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$	49
4.5.1 Síntesis y caracterización de materiales sintetizados en medio acuoso	51
4.5.2 Síntesis y caracterización de materiales sintetizados mediante DES	56
4.6. Actividad fotocatalítica.....	63
4.6.1 Fluorescencia	63
4.6.2 Fotodegradación de BTA monitorizada por HPLC	64
4.6.3 Fotodegradación de BTA monitorizada por TOC.....	65
5. CONCLUSIONES	67
6. AGRADECIMIENTOS	69
7. REFERENCIAS	71
ANEXOS	71
A. Cálculo del volumen de $\text{TTIP}_{\text{teórico}}$	77
B. Instrumentación	78
C. Medidas adicionales de caracterización:	81
D. Cromatogramas de HPLC obtenidos en la degradación del benzotriazol BTA:	82
E. Ensayos control de los estudios de degradación del 1H- benzotriazol BTA.....	95

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática medioambiental

El agua es esencial para el desarrollo del planeta y de los seres que lo habitan, pues más allá de su necesidad para la supervivencia de todas las formas de vida, desempeña una función crucial en otras facetas de nuestra existencia. El agua sustenta el crecimiento de las plantas, y por tanto la generación de oxígeno indispensable para la vida en la Tierra, y entre los usos antropogénicos, es vital para el desarrollo de la agricultura y el crecimiento de los cultivos. A escala reducida, permite llevar a cabo actividades tan comunes como cocinar, limpiar, ducharse o fregar, entre otras cosas, e industrialmente es la fuente primordial para la fabricación de la mayor parte de productos y servicios, inclusive de la energía¹.

Como consecuencia del crecimiento de la población y del desarrollo industrial, todas estas actividades se han visto incrementadas, generando un aumento directo en la demanda global del agua y en su contaminación. A estos factores se añade el cambio climático que acrecienta la variabilidad de precipitaciones y disminuye aún más la accesibilidad al agua potable de la población, sobre todo en zonas de alta pobreza. En 2023, 2200 millones de personas carecían de acceso a servicios de agua potable gestionados de forma segura, 1 de cada 4 centros de salud carecían de un servicio básico de agua potable y 400000 niños menores de 5 años murieron debido a enfermedades diarreicas causadas por la falta de este de este servicio². En este sentido, la falta de agua de calidad no solo supone una disminución en la disponibilidad de la misma, sino también el aumento de enfermedades contagiosas, la malnutrición y a modo general, la polarización de la pobreza. La sociedad demanda mayores exigencias no solo en la cantidad sino en la calidad del suministro de agua y su solución requiere la purificación y reutilización del agua desperdiciada^{3,4}.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son actualmente las estrategias impulsadas para abordar esta problemática. En ellas, mediante un tratamiento de tres niveles, se logra limpiar las aguas para poder ser reutilizadas directamente o introducidas de nuevo de forma segura en el medio natural⁵.

Así, las aguas residuales llegan a un EDAR y entran en un primer tratamiento preliminar que elimina la materia flotante voluminosa como sedimentos, palos, arenas o grasas entre otros, mediante rejillas o tamices. De esta forma, se logra proteger las instalaciones de problemas operacionales de obstrucción, de abrasión y de mantenimiento de los posteriores tratamientos⁶.

Seguidamente, un tratamiento primario aplica operaciones físicas, de decantación o flotación, para eliminar sólidos suspendidos. En tratamientos primarios más avanzados se utilizan químicos como coagulantes y floculantes para favorecer este proceso mediante la precipitación de los sólidos suspendidos y aunque en menor medida, algunos disueltos⁶.

El tratamiento secundario se centra en la eliminación de los compuestos orgánicos biodegradables mediante procesos biológicos. Entre los métodos aerobios destacan los fangos activos, donde el agua residual se mezcla con microorganismos descomponedores de materia orgánica en tanques de

aireación de oxígeno y los lechos bacterianos que emplean medios filtrantes (arena o grava) sobre los que se generan biopelículas de microorganismos para capturar los contaminantes no deseados⁷⁻⁹.

Finalmente, el tratamiento terciario permite aumentar la pureza del efluente y generar aguas de mayor calidad para cumplir objetivos de salud pública y ambiental¹⁰. Se pueden llevar a cabo procesos de microfiltración o filtros de arena para eliminación de la turbidez, se pueden eliminar nutrientes para prevención de la eutrofización en zonas sensibles como la Albufera de Valencia y entre otros tratamientos, se puede realizar también una desinfección (ozonólisis, cloración o radiación UV) para eliminación de patógenos y prevención de enfermedades^{6,11}. Dependiendo la aplicación concreta del efluente se seleccionan unos u otros tratamientos terciarios. En cualquier caso, los efluentes del EDAR deben cumplir siempre con los niveles de contaminación permitidos establecidos por la Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas¹².

Aún dentro de este marco legal, con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis, se han identificado recientemente compuestos que por su alta persistencia y descarga continua a las aguas consiguen resistir a los cuatro niveles de tratamiento del EDAR y logran incorporarse a su efluente. Se tratan de los contaminantes emergentes, que engloban una amplia clase de químicos, tanto naturales como sintéticos y que aún en concentraciones traza, entre ng/L y µg/L, presentan efectos adversos para la salud y el medio ambiente. Dentro de este grupo se incluyen fármacos, cosméticos, detergentes, pesticidas, colonias, hormonas naturales o incluso en algunos casos subproductos de desinfección tóxicos de los propios procesos de tratamiento de aguas (destacan los generados en los procesos de cloración¹³). Su uso cotidiano implica la presencia de sus microcontaminantes en aguas tratadas y puede generar en ciertos casos toxicidad o problemas endocrínicos en humanos y seres acuáticos pudiendo contribuir a la resistencia a los antibióticos¹⁴⁻¹⁶. Este último aspecto representa uno de los principales problemas a abordar en la actualidad, pues tiene graves implicaciones en la propagación, prevención y tratamiento de las enfermedades afectando negativamente en el desarrollo de epidemias^{17,18}.

Dentro de este grupo, los contaminantes orgánicos resultan de especial importancia debido a su alto impacto medioambiental y su mayor potencial de toxicidad. En el caso de los contaminantes orgánicos biodegradables, generan el agotamiento del oxígeno del agua al ser degradados naturalmente por microorganismos descomponedores aeróbicos. Por otro lado, los contaminantes orgánicos no biodegradables son más estables y se acumulan en la cadena trófica. En ambos casos, es posible encontrar altas concentraciones de sólidos en suspensión que reducen la luz accesible a los organismos fotosintéticos del fondo y modifican sus características. De cualquier forma, la exposición a este tipo de contaminantes causa efectos tóxicos a corto o largo plazo sobre el ecosistema y pueden generar en muchos casos la muerte de gran parte de la flora y fauna acuática del entorno¹⁹.

Dentro de este nuevo grupo de contaminantes, los benzotriazoles son unos de los compuestos más comúnmente encontrados en el medio acuoso²⁰.

1.2 Benzotriazoles

Los benzotriazoles son compuestos de alta aplicabilidad y, por lo tanto, de alta producción industrial, que presentan un anillo de triazol fusionado a un anillo de benceno. Concretamente, el benzotriazolbase, 1H-benzotriazol (BTA, [Figura 1.1](#)), es un compuesto polar y de alta estabilidad que presenta propiedades de complejación de metales que le permiten formar una delgada película en su superficie y evitar la corrosión de los mismos. Se utiliza en las industrias de acabados de metales, en fluidos que entran en contacto con metales (el líquido de refrigeración, fluidos de antihielos, etc.) y, entre otras aplicaciones, se emplean como aditivos en detergentes para vajillas²¹.

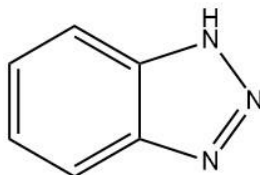


Figura 1.1. Estructura del 1H-benzotriazol (BTA)

Debido a su baja biodegradabilidad y alta movilidad, los BTA son descargados con los efluentes del EDAR a diversos medios acuáticos. Varios estudios han detectado concentraciones de BTA de hasta miles de $\mu\text{g L}^{-1}$ en medios como sedimentos, aguas potables, carreteras urbanas, e incluso en muestras de orina. Además de estar presente en una amplia variedad de entornos, el BTA también preocupa por su alta toxicidad que puede afectar a microalgas, peces e incluso a los seres humanos. De hecho, está catalogado como un carcinógeno humano sospechoso según la lista desarrollada por la Comisión de Salud de los Países Bajos²².

Junto al BTA, existen benzotriazoles poco polares de estructuras más complejas que actúan de estabilizadores, como filtros UV en productos de cuidado personal, o en materiales poliméricos, que también presentan alta persistencia y toxicidad²³.

1.3 Procesos de oxidación avanzada

En efluentes con contaminantes emergentes como los benzotriazoles, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) han demostrado ser tecnologías eficientes para la conversión de contaminantes orgánicos en productos menos tóxicos y más susceptibles a la biodegradación. Estos procesos se basan en la generación *in situ* de especies oxidantes altamente reactivas que interaccionan de forma no selectiva con el contaminante orgánico–provocándole una serie de reacciones de oxidación consecutivas hasta su completa mineralización con la liberación de CO_2 , H_2O e iones inorgánicos. En los AOP se busca la generación del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que posee un alto potencial de reducción $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = +2.80 \text{ V vs. NHE}$). A diferencia de otros agentes oxidantes convencionales como el cloro, oxígeno o el peróxido de hidrógeno, el radical hidroxilo es capaz de oxidar prácticamente cualquier compuesto orgánico a través de distintos mecanismos. Puede llevar a cabo la abstracción de hidrógeno de carbonos alifáticos, generando un radical en la molécula afectada; puede añadirse a dobles enlaces o anillos aromáticos desestabilizando la estructura molecular; o bien puede reaccionar mediante la transferencia de electrones^{6,19,24}. Además, los AOPs funcionan bajo condiciones de reacción suaves, con bajas presiones y temperaturas, lo que

los convierte en una alternativa más sostenible en comparación con los métodos tradicionales de oxidación utilizados en las plantas de tratamiento de aguas (EDAR)²⁵.

Los AOP pueden llevarse a cabo en medios homogéneos y heterogéneos y se clasifican en función del método aplicado para la generación de los radicales hidroxilo. Se pueden aplicar procesos químicos (proceso Fenton²⁶), físicos (cavitación²⁷, sonolisis²⁸), electroquímicos (electrooxidación²⁹), fotoquímicos (UV/H₂O₂, UV/O₃³⁰), fotocatalíticos (UVA/H₂O-TiO₂³¹) o combinaciones entre los mismos (foto-Fenton²⁶, sono-Fenton²⁸). Entre ellos, el presente trabajo se enfoca en el estudio de nuevos fotocatalizadores heterogéneos soportados basados en TiO₂ y In₂O₃ para la remediación de aguas.

1.4 Principios básicos en fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se define como un proceso en el cual una molécula experimenta cambios químicos debido a la absorción inicial de radiación experimentada por otra especie conocida como fotocatalizador. Concretamente, la fotocatalisis heterogénea involucra el uso de materiales sólidos, como son los semiconductores, que han despertado un creciente interés en los últimos años. Así, los fotocatalizadores se añaden en cantidades catalíticas a un medio de reacción y, ayudados por su interacción con la luz, pueden dar lugar a diferentes tipos de reacciones sin consumirse en el proceso³².

Cabe remarcar que, desde un punto de vista sostenible, la fotocatalisis heterogénea cuenta con ciertas ventajas respecto al resto de AOP. Usan como fuente de energía lámparas LEDs, o simplemente luz solar renovable, que es altamente accesible y de coste nulo³³ y además, no necesitan el uso de productos químicos adicionales, lo que reduce la generación de residuos. Además, los catalizadores heterogéneos pueden ser reutilizados en muchos ciclos de reacción lo que contribuye a un proceso limpio y sin contaminación secundaria.

En la purificación de aguas, los semiconductores se emplean como medio para llevar a cabo reacciones redox mediante la generación de especies reactivas encargadas de degradar los contaminantes orgánicos. En la **Figura 1.2** se representa la estructura de bandas de estos materiales que se compone de una banda de valencia (BV), último nivel de energía ocupado por electrones, y una banda de conducción (BC), primer nivel de energía desocupado, separados por una banda prohibida (E_g) en donde no hay estados electrónicos permitidos. La activación del semiconductor se lleva a cabo cuando se hace incidir sobre él una radiación de igual o mayor energía a la banda E_g. Los electrones de la BV se excitan y se transfieren a la BC que queda enriquecida en cargas negativas (e⁻). Como consecuencia de esta transferencia se generan también huecos positivos en la BV (h⁺). Así, esos pares electrón-hueco (e⁻-h⁺) migran a la superficie del catalizador. En la superficie, los huecos actúan como fuertes agentes oxidantes, oxidando especies dadores de electrones (D en la **Figura 1.2**) y los electrones como potentes agentes reductores, capaces de reducir especies aceptoras (A en la **Figura 1.2**)³³.

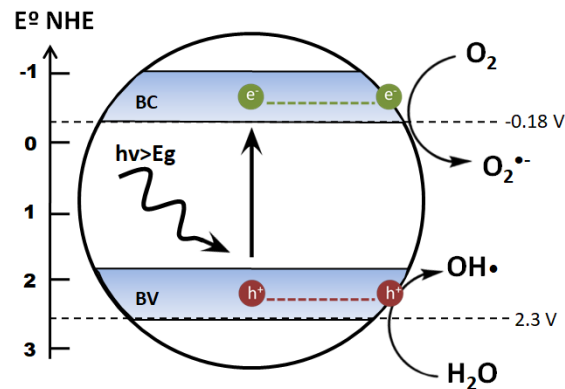


Figura 1.2. Mecanismo general de formación del par $e^- - h^+$ y su reactividad. Modificado de³⁴.

Ambos agentes (los electrones y huecos), participan de forma directa o indirecta en la degradación de los contaminantes orgánicos. En contacto con el O_2 disuelto (especie aceptora de electrones) y el H_2O del medio (especie dadora de electrones), pueden desencadenar la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) como el radical anion superóxido ($O_2^{\cdot-}$) y el radical hidroxilo ($OH\cdot$) respectivamente, los cuales son capaces de oxidar compuestos orgánicos. No obstante, también se puede llevar a cabo la degradación oxidativa o reductiva directa de los contaminantes en presencia de una especie química que actúe como donora o aceptora de electrones según sea necesario³⁵. La probabilidad de que ocurra cada proceso depende de la posición energética de las BV y BC y de los potenciales de reducción de las especies donoras yceptoras involucradas³³. En cualquier caso, como se verá más adelante, los procesos de oxidación y reducción siempre deben superar la velocidad de recombinación de los pares $e^- - h^+$, pues esto último puede derivar en la desactivación del catalizador (ver [Figura 1.3](#)).

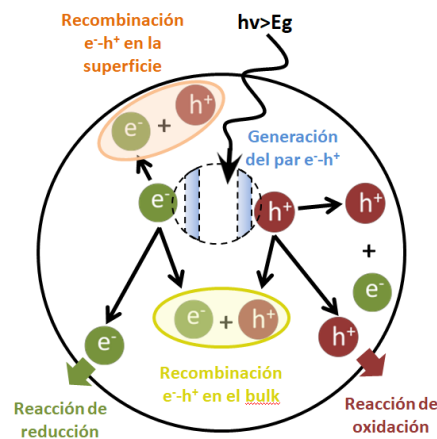


Figura 1.3. Representación de los principales procesos llevados a cabo dentro de una partícula semiconductor tras la excitación del electrón (e^-) y la generación del hueco (h^+). Modificado de³².

En términos termodinámicos, para que la reacción redox en la superficie sea espontánea debe ser exergónica y presentar un cambio de la energía libre de Gibbs negativo ($\Delta G < 0$). Este término se relaciona con el flujo de electrones mediante la [Ecuación 1.1](#) en donde se define ΔG como el

negativo de la resta entre el potencial de reducción (E_{red}°) de la especie aceptora y el de la especie donora^{32,36}.

$$\Delta G = -[E_{red}^{\circ}(A/A^{-}) - E_{red}^{\circ}(D^{+}/D)] < 0 \quad (1.1)$$

La ecuación es válida para las especies en el estado fundamental; sin embargo, los procesos analizados incluyen la participación de electrones y huecos en “estados excitados” cuya oxidación/reducción se incorpora en las **Ecuaciones 1.2 y 1.3**. El potencial de reducción en el estado excitado (E_{red}^{*}) se relaciona con el del estado fundamental (E_{red}°) mediante las energías de este primer estado (E^{*})³⁶.

$$\Delta G = -[E_{red}^{\circ}(A/A^{-}) - E_{red}^{*}(D^{+}/D)] \quad \text{donde} \quad E_{red}^{*}(D^{+}/D^{*}) = E_{red}^{\circ}(D^{+}/D) - E^{*} \quad (1.2)$$

$$\Delta G = -[E_{red}^{*}(A/A^{-}) - E_{red}^{\circ}(D^{+}/D)] \quad \text{donde} \quad E_{red}^{*}(A^{*}/A^{-}) = E_{red}^{\circ}(A/A^{-}) + E^{*} \quad (1.3)$$

Siguiendo lo comentado, se pueden conocer qué semiconductores son capaces de formar las especies reactivas ROS. Las **Ecuaciones 1.4 y 1.5** reflejan las reacciones implicadas en el proceso de formación de estas especies: la reducción del oxígeno, especie aceptora reducida por el electrón fotogenerado ($e^{-}(CB)$), y la oxidación del agua, especie dadora oxidada mediante la generación del hueco ($h^{+}(VB)$).

$$\Delta G = -[E_{red}^{\circ}(O_2/O_2^{-}) - E_{red}^{*}(e^{-}(CB))] \quad (1.4)$$

$$\Delta G = -[E_{red}^{*}(h^{+}(VB)) - E_{red}^{\circ}(\cdot OH/H_2O)] \quad (1.5)$$

Conocidos los valores bibliográficos de potenciales de reducción del O_2 y el H_2O [$E_{red}^{\circ}(O_2/O_2^{-}) = -0,28$ V vs NHE, $E_{red}^{\circ}(\cdot OH/H_2O) = +2,27$ V vs NHE]³⁷ y sabiendo el criterio de una reacción exergónica de energía libre de Gibbs negativa, se determinan las condiciones de un semiconductor requeridas para formación de las especies ROS: sus electrones en el estado excitado deben poseer una energía menor a -0,28 V para la formación del radical $O_2^{-\cdot}$ y los huecos deben poseer una energía del estado excitado mayor a +2,27 V para la generación del radical $OH \cdot$.

En la **Figura 1.4** se muestran las bandas prohibidas junto a los potenciales de reducción de algunos de los semiconductores más utilizados y estudiados. Entre todos ellos, destaca el óxido de titanio (TiO_2) como uno de los fotocatalizadores más prometedores del momento.

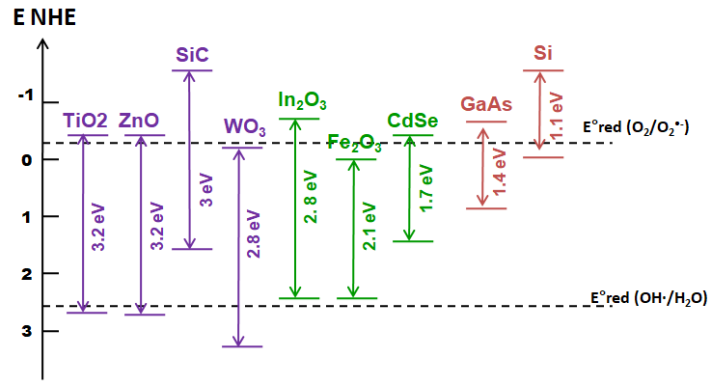


Figura 1.4. Potenciales de reducción de las BC y BV junto a las bandas prohibidas de algunos semiconductores típicos respecto a la producción de especies O_2^- y OH^\cdot . Modificado de^{34,38-40}.

1.5 Óxido de titanio (IV)

El dióxido de titanio se trata de uno de los compuestos más ampliamente utilizados a nivel industrial. Se emplea principalmente como pigmento blanco en pinturas (51% de la producción total), en plásticos (19%) y en papel (17%) y debido a sus propiedades ópticas únicas es ampliamente utilizado en productos cosméticos y protectores solares como filtro de la radiación UV, así como en la fabricación de celdas solares^{41,42}. Sus propiedades ópticas, junto a sus características de alta estabilidad a la corrosión, baja toxicidad y bajo coste, han posicionado al TiO_2 como uno de los semiconductores más eficientes y ampliamente estudiado en el área de la fotocatalisis. Presenta grandes ventajas que permiten su uso en el medio ambiente, pues es química y biológicamente inerte, fotoquímicamente estable y no supone ningún riesgo para el ecosistema o el ser humano. Dentro de este ámbito ha sido especialmente investigado para la remediación de aguas al tratarse de uno de los pocos semiconductores capaces de formar radicales hidroxilo y superóxido que degradan la mayor parte de contaminantes orgánicos emergentes^{43,44}.

En cuanto a su estructura, presenta tres posibles fases cristalinas (anatasa, rutilo y brookita), de entre las cuales la anatasa ha demostrado tener una mayor actividad fotocatalítica⁴⁵. Respecto a su actividad fotocatalítica, posee dos principales problemas que limitan su función como catalizador: posee una alta tasa de recombinación y una amplia banda prohibida (E_g) que requiere de una radiación bastante energética, en el rango de la luz UV, para la excitación del electrón³⁹.

Frente a estas problemáticas, algunos estudios proponen soluciones que van desde el dopaje del TiO_2 con otros elementos ($TiO_{2-x}N_x$ ⁴⁶, TiO_2 dopado-F⁴⁷) o el control de su estructura (TiO_2 negro⁴⁸) entre otros. Otros autores optan directamente por la búsqueda de cocatalizadores que permitan obtener resultados mejorados del semiconductor en cuestión ($TiO_2/g-C_3N_4$, Pt- TiO_2 , TiO_2/Cu_2O ⁴⁸). En este contexto, el In_2O_3 es uno de los cocatalizadores explorados para este fin³⁹.

1.6 Óxido de indio (III)

Con un aspecto de polvo amarillo claro, el óxido de indio (III) es un semiconductor no tóxico, de alta estabilidad química y física y de bajo coste que destaca por su alta conductividad y propiedades ópticas y eléctricas únicas. Estas características han permitido su aplicación en la tecnología optoelectrónica⁴⁹⁻⁵¹ y las celdas solares^{52,53} y además, la fuerte interacción entre su superficie y algunas moléculas gaseosas tóxicas han permitido su uso en la fabricación de detectores de gases⁵⁴⁻⁵⁶.

Gracias a su capacidad para acumular altas concentraciones de electrones⁵⁷, el In_2O_3 ha sido ampliamente investigado en el ámbito de la fotocatalisis. Su alta estabilidad ha orientado su aplicabilidad hacia el ámbito medioambiental incluyendo la producción de hidrógeno^{58,59}, procesos de descarbonización y conversión de CO_2 ^{60,61} y especialmente en la degradación de contaminantes⁶²⁻⁶⁴, en el que se centra este trabajo.

En cuanto a sus características, cabe remarcar que el espectro de absorción del In_2O_3 (véase [Figura 1.5](#)) se extiende hacia longitudes de onda mayores que el espectro de absorción del semiconductor TiO_2 . Mientras el primero abarca una zona del rango visible, el segundo solo absorbe en el rango UV cercano. Esta capacidad del In_2O_3 para absorber una mayor parte del espectro solar permite que se aproveche de manera más eficiente la luz del sol en las reacciones fotocatalíticas, lo que resulta en una mayor eficiencia energética de los procesos asociados a su uso como fotocatalizador^{65,66}.

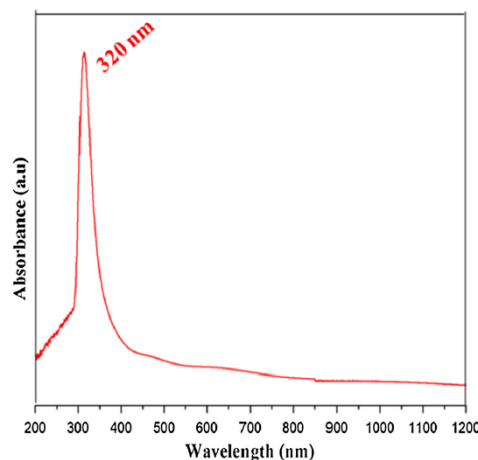


Figura 1.5. Espectro de absorción del In_2O_3 ⁶⁷.

En este punto aparece uno de los grandes dilemas del área, pues en la búsqueda de bandas prohibidas más estrechas que lleven a una mayor absorción de la luz visible, se sacrifica la capacidad oxidativa y reductiva de la superficie del semiconductor. Esto se debe a que, con un E_g menor, los potenciales de la BC y la BV se encuentran más cerca, lo que disminuye el poder oxidativo de los huecos en la BV y el poder reductor de los electrones en la BC. Como resultado, la actividad fotocatalítica disminuye y las reacciones de degradación se vuelven menos eficientes.

1.7 Heterouniones

Desde una perspectiva cinética, la actividad fotocatalítica del In_2O_3 presenta la misma limitación que el TiO_2 : su capacidad de degradación está restringida por la eficiencia de separación de cargas y su velocidad de recombinación⁶⁸. Aunque se ha reportado que el óxido de indio presenta una mejor separación de cargas por su estructura de bandas única⁵⁷, ambos materiales cuentan con altas tasas de recombinación que necesitan ser mejoradas.

Para ilustrar este concepto y comprender la velocidad del proceso, se usa la analogía presentada por Jingxiang Low, Jiaguoyu y otros autores^{69,70}, donde comparan la recombinación de electrones con el efecto de la gravedad sobre un ser humano al saltar y volver al suelo. Las expresiones implicadas en ambos procesos (**Ecuaciones 1.6 y 1.7**) para analizar la fuerza gravitacional (F_g) y la Coulombica (F_c) presentan formas prácticamente equivalentes. Ambas incluyen una constante específica (la constante gravitacional G en el caso de F_g y la constante Coulombica k en el caso de F_c), una propiedad fundamental de los elementos involucrados (las masas de la tierra M y del hombre m para F_g y las cargas del electrón q_e y del hueco q_h para F_c) y la distancia entre ellos (R como la distancia entre el centro de la tierra y el hombre y r la distancia entre el electrón y el hueco).

$$F_g = G \frac{(Mm)}{R^2} \quad (1.6)$$

$$F_c = C \frac{(q_e q_h)}{r} \quad (1.7)$$

Siguiendo las ecuaciones, cuando el hombre salta de la tierra al aire vuelve por acción de la fuerza gravitatoria rápidamente al suelo y de forma análoga, cuando el electrón salta a la BC regresa por acción de la fuerza Coulómbica rápidamente a la BV de origen (**Figura 1.6, apartados a y b**). La caída del hombre, con una constante gravitacional de $G=6,67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$, ya es rápida a ojos del ser humano, pero no es comparable a la rapidez del proceso de recombinación, pues presenta una constante mucho mayor de $C=8,99 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$.

De la misma manera, es posible mantener al hombre alejado del suelo utilizando un taburete que le de soporte para no caer. En el caso de los semiconductores, la banda de conducción de un semiconductor unido puede ofrecer este punto de apoyo y servir de “taburete” para contener el electrón excitado y evitar su recombinación con el hueco (**Figura 1.6, apartados c y d**).

Así, una heterounión se define como la interfase entre dos semiconductores con propiedades electrónicas diferentes, anchos de banda E_g diferentes o distintos niveles de afinidad electrónica, unidos. La unión debe permitir superar, mediante un efecto sinérgico, las grandes limitaciones de los fotocatalizadores individuales comentadas hasta el momento (**Figura 1.6 apartado d**).

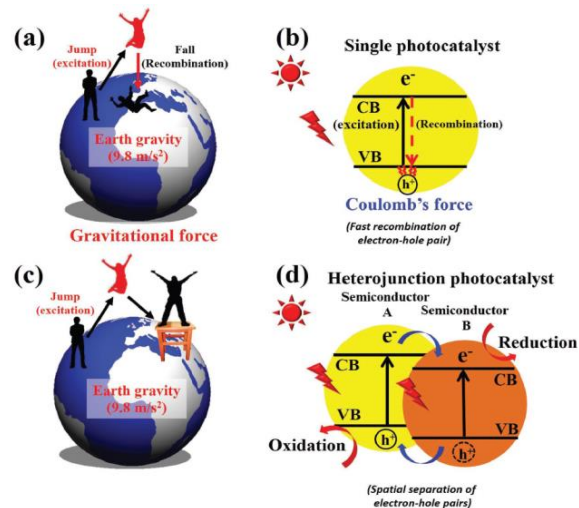


Figura 1.6. Arriba se representa la comparativa entre el salto de un hombre y su caída en la tierra (a) con la excitación de un electrón de la BV a la BC y su recombinación correspondiente (b). Abajo se consigue mantener al hombre alejado de la tierra con un taburete (c) y se compara con la separación del e^-h^+ mediante una heterounión de semiconductores (d)⁶⁹.

En los primeros estudios llevados a cabo sobre el tema se desarrollaron las heterouniones convencionales que incluyen tres grupos diferentes. En las heterouniones de tipo-I (Figura 1.7, apartado a), los electrones y huecos se transfieren del semiconductor A (SA) al semiconductor B (SB). Ambos portadores de carga quedan en el mismo material y la recombinación ocurre incluso con mayor facilidad que en el fotocatalizador de partida. En los semiconductores de tipo-II (Figura 1.7, apartado b) los electrones fotogenerados se transfieren a SB mientras los huecos quedan acumulados en SA. Se logra una separación efectiva del electrón-hueco, pero se reduce el potencial redox del catalizador inicial. La heterounión de tipo-III (Figura 1.7, apartado c) carece de sentido, pues la diferencia de bandas prohibidas entre los semiconductores es tan extrema que no se superponen y los electrones y huecos no pueden migrar a SB⁶⁹.

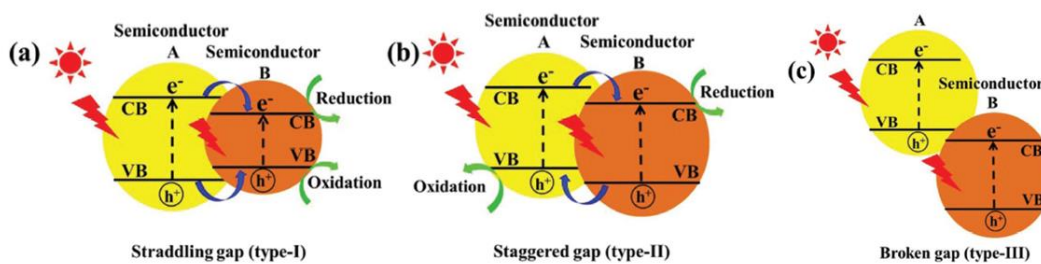


Figura 1.7. Representación de las heterouniones convencionales de tipo-I (a), tipo-II (b) y tipo-III (c)⁶⁹.

Posteriormente, se han desarrollado heterouniones de esquema-Z de sólidos, en los que dos semiconductores SA y SB quedan separados por partículas metálicas (Ag, Pt, Au, etc.) que actúan de transportadores de electrones (Figura 1.8, apartado a). Los electrones excitados en el SA son transferidos desde su BC al mediador y este permite su paso a la BV del segundo semiconductor.

Mediante una nueva excitación los electrones se acumulan en la BC del SB que presenta un alto potencial de reducción, y los huecos quedan recogidos en SA con el mayor potencial de oxidación. Se consigue una separación eficiente del e^-h^+ y se logra además maximizar la capacidad redox de la heterounión. Recientemente se ha desarrollado también una heterounión de esquema-Z directo sin la presencia de mediadores que permite optimizar el potencial redox del material para una aplicación dada (Figura 1.8, apartado b)⁶⁹.

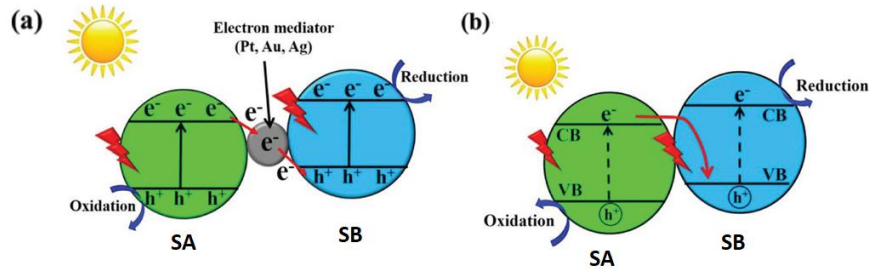


Figura 1.8. Representación gráfica de las heterouniones de tipo esquema-Z de sólidos (a) y esquema-Z directo (b)⁶⁹.

Estos esquemas han sido durante muchos años la fuente de grandes avances e investigaciones, no obstante recientemente se han observado varias deficiencias en su planteamiento inicial. En la heterounión de tipo-II, desde una perspectiva dinámica, no se ha tenido en cuenta la fuerte repulsión existente entre los electrones de SB y los transferidos desde SA, lo que dificultan la migración de los portadores de carga. En cuanto al esquema-Z, no se han planteado reacciones secundarias en las cuales los electrones fluyen en la dirección opuesta a la indicada y que son termodinámicamente más favorables^{38,68,70}.

Frente a estas contradicciones, surge el esquema-S basado en un nuevo enfoque más coherente con los fenómenos involucrados. Mediante la combinación de dos semiconductores, uno reductor SR (presenta alta BC) y otro oxidante SO (presenta baja BV), se consigue la transición de electrones descrita en la Figura 1.9 y se logra un alto potencial redox. En contacto directo, los electrones de SR se difunden a SO y se genera una carga positiva y negativa, respectivamente, en la interfase entre ambos. Se genera un campo eléctrico interno que favorece la transición de electrones termodinámicamente favorable desde SO hasta SP y de esta forma se recombinan los electrones y huecos inutilizables. Se mantienen los portadores de carga fotogenerados separados y con un alto potencial redox accesibles para su posterior reacción⁷⁰.

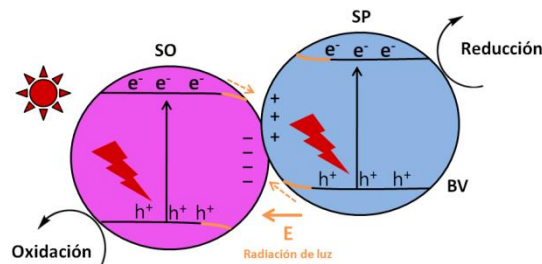


Figura 1.9. Representación gráfica de las heterouniones de tipo esquema-S. Modificado de⁷⁰

Concretamente, el presente trabajo se centra en las heterouniones entre el TiO_2 y el In_2O_3 de las cuales se han reportado muy buenos resultados. De hecho, de entre las diferentes heterouniones basadas en In_2O_3 (con óxido de grafeno reducido rGO^{71} , nitruro de carbono gráfico $\text{g-C}_3\text{N}_4^{59}$ o dióxido de estaño SnO_2^{72} , entre otros) la heterounión con el TiO_2 es la heteroestructura más investigada⁵⁷. Forman entre ellos una heterounión de tipo-II, ya que son ambos semiconductores oxidantes (se rechaza el esquema-S) y carecen de mediadores de electrones (se descarta el esquema-Z).

Mediante la excitación de cualquiera de los dos semiconductores se logra concentrar los electrones en la BC del TiO_2 y agrupar los huecos en la BV del In_2O_3 , posibilitando así la separación de cargas, tal y como aparece en la **Figura 1.10**.

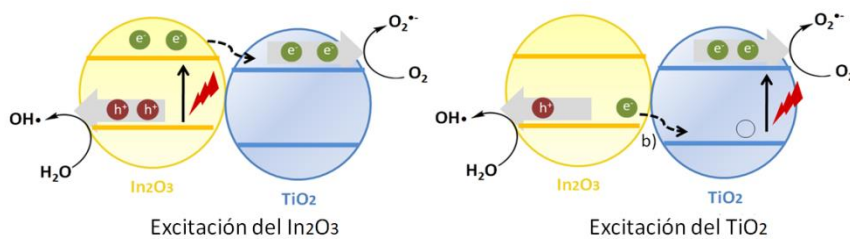


Figura 1.10. Representación gráfica de la heterounión $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. A la izquierda se representa el movimiento de electrones tras la excitación del semiconductor In_2O_3 (a) y a la derecha tras la excitación del TiO_2 (b).

Por la posición de ambas bandas, es posible formar el radical superóxido por reacción del O_2 con los electrones fotogenerados; sin embargo, no se sabe con exactitud la reactividad de los huecos de la BV del In_2O_3 , pues su BV se encuentra en el límite del potencial de reducción necesario para formar los radicales hidroxilo. Algunos artículos confirman la formación de estos radicales⁶⁴ mientras otros lo niegan³⁹.

1.8 Disolventes Eutécticos Profundos (DES) para modificaciones morfológicas de fotocatalizadores

Los disolventes eutécticos son mezclas binarias o terciarias de compuestos orgánicos que interactúan mediante enlaces de hidrógeno, presentando un punto de fusión significativamente más bajo al de cada uno de los componentes por separado. Para mezclas binarias, la combinación de un aceptor de hidrógeno (HBA), típicamente una amina cuaternaria, y un dador de hidrógeno HBD, como una amida, amina o alcohol, en una relación molar establecida, puede formar un disolvente eutéctico profundo. Martins et al. aplica el término “profundo” para aquellas mezclas de compuestos puros cuyo punto eutéctico es inferior al de una mezcla ideal, utilizando la depresión de temperatura (ΔT_2) como factor de cuantificación. Este factor se trata de la diferencia entre la temperatura del punto eutéctico ideal y real (véase **Figura 1.11**) y muestra lo favorable que es la mezcla en términos de su comportamiento líquido a una temperatura dada. Un mayor valor ΔT_2 sugiere que la mezcla se comporta más como un líquido a cierta temperatura, lo cual mejora su aplicabilidad^{73,74}.

Así pues, los disolventes eutécticos profundos presentan propiedades únicas que les posiciona como disolventes verdes capaces de reemplazar a unos 600 disolventes orgánicos volátiles (COVs) utilizados actualmente en la investigación e industria, los cuales son tóxicos y dañinos para el medio ambiente. Entre sus principales características, son no-volátiles, térmicamente estables, tienen baja presión de vapor y sus propiedades son modulables mediante el intercambio de sus componentes. Además, exhiben ventajas adicionales sobre otros disolventes verdes, como los líquidos iónicos, al manifestar alta biodegradabilidad, baja toxicidad, ser más baratos y más sencillos de preparar⁷⁵. Como ejemplo, el primer DES estudiado y el más utilizado es el formado por cloruro de colina (ChCl) como aceptor de enlaces de hidrógeno y la urea (U) como donante de enlaces de hidrógeno, en una relación molar de 1:2. Sus componentes son compuestos naturales y totalmente biodegradables, y la mezcla presenta un punto de fusión de $t_f/^\circ\text{C}= 12$ mucho menor al de los componentes por separado ($t_f(\text{ChCl})/^\circ\text{C}= 302$, $t_f(\text{U})/^\circ\text{C}= 132.7$)⁷⁶.

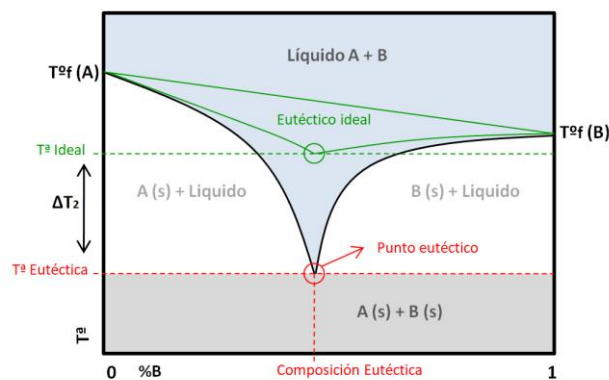


Figura 1.11. Diagrama de fases sólido-líquido de una mezcla eutéctica binaria ideal (en verde) y una mezcla eutéctica profunda (en rojo) y su depresión de temperatura (ΔT_2). Modificado de⁷³.

En la síntesis de nuevos materiales, especialmente en el desarrollo de fotocatalizadores, los DES no solo han representado un avance en términos de sostenibilidad, sino que han ofrecido una mejora en cuanto a estrategia. Su uso como disolventes ha facilitado en muchos casos un control preciso sobre la morfología de los catalizadores, lo que ha permitido mejorar su actividad fotocatalítica frente a los contaminantes. Esto se debe a que los DES pueden desempeñar múltiples roles, funcionando no solo como disolventes, sino también como precursores o plantillas, o incluso ejercen los tres roles simultáneamente. Así, influyen en diversos aspectos de la síntesis; según la naturaleza de sus componentes, pueden actuar como agentes estabilizadores, agentes hidrolizantes, controlar el crecimiento de las partículas y servir como agentes de protección y directores de estructura. Como ejemplo, vale la pena comentar que la presencia de DES voluminosos puede aportar la repulsión estérica necesaria para evitar la agregación de cristales y mejorar la dispersión del semiconductor en materiales que se usen como soportes. En cualquier caso, los DES no afectan siempre de la misma manera la morfología y la actividad de los catalizadores⁷⁷.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo de fin de máster consiste en desarrollar fotocatalizadores heterogéneos de In_2O_3 soportado mediante el uso de disolventes tradicionales y disolventes eutécticos profundos (DES), con el fin de emplearlos en la descontaminación fotocatalizada de aguas. Para alcanzar este objetivo principal, se establecen los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar fotocatalizadores basados en In_2O_3 soportado:

- Sintetizar esferas de SiO_2 como soporte de los fotocatalizadores.
- Recubrir homogéneamente el soporte de SiO_2 con una capa de In_2O_3 ($\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$) en medio acuoso.
- Optimizar el recubrimiento del soporte SiO_2 con una capa homogénea de TiO_2 ($\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$).
- Formar una capa de In_2O_3 sobre el fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ en medio acuoso y mediante el uso de disolventes eutécticos profundos ($\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$).

2. Caracterizar los materiales preparados mediante microscopía de transmisión electrónica, difracción de rayos X y espectroscopía de reflectancia difusa, entre otros.

3. Analizar la eficiencia fotocatalítica de los materiales estudiando su capacidad de degradación del contaminante 1H-benzotriazol (BTA) en agua.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

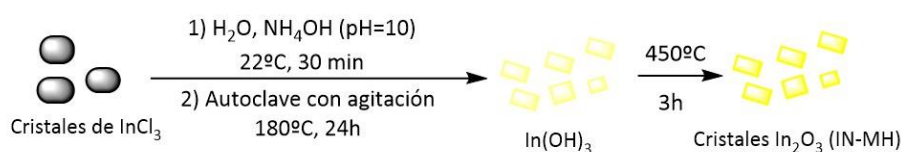
En el presente trabajo se empleó etanol absoluto (EtOH) y etanol anhidro (EtOH-M), 2-propanol (iPrOH) 99.5%, hidróxido amónico (NH₄OH) al 28-30%, tetraetilortosilicato (TEOS) 98%, isopropóxido de titanio (IV) 97% (TTIP) y cloruro de indio III (InCl₃). Para la síntesis mediante DES se utilizó también cloruro de colina (ChCl), etilenglicol (EG), urea (U), ácido oxálico dihidratado (AO) y ácido malónico (AM). Finalmente, para el estudio de la actividad de los fotocatalizadores se utilizó benzotriazol (BTA), acetonitrilo (ACN) y agua mili-Q. Todos ellos fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

3.2 Síntesis de cristales de In₂O₃

A lo largo del trabajo se sintetizaron cristales de In₂O₃ mediante dos metodologías diferentes a partir de las cuales se obtuvieron morfologías y tamaños de cristal distintos.

3.2.1 Síntesis de IN-MH

Para completar 2/3 del autoclave del paso final, se añadieron 133 mL de una disolución acuosa de 0.2 M de InCl₃ (5.9 g, 26.7 mmol) en un balón y la mezcla se atemperó a 22°C. Posteriormente, la disolución se basificó con NH₄OH (28-30%) hasta alcanzar un pH=10 y se dejó en agitación durante 30 minutos. Tras este tiempo, la mezcla se transfirió a un autoclave sellado y este se mantuvo en agitación a 180°C durante 24 horas en un horno⁷⁸ (véase [Esquema 3.1](#)). Transcurrido este tiempo, el precipitado blanco obtenido se centrifugó a 7000 rpm durante 15 minutos y se lavó con agua (1 x 20 mL) y con EtOH absoluto (2 x 20 mL). Una vez secado a vacío, el sólido blanco se calcinó a 450°C durante 3 horas para obtener un sólido amarillento (muestra **IN-MH**).

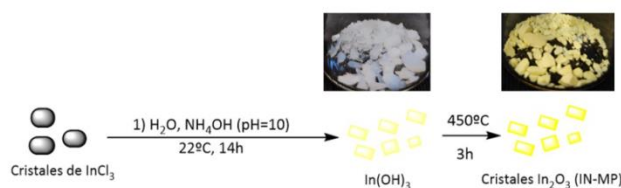


Esquema 3.1. Síntesis de In₂O₃ por el método hidrotermal (muestra **IN-MH**).

3.2.2 Síntesis de IN-MP

Se añadieron 1 mL de una disolución 1M de NH₄OH (1 mmol) a 10 mL de una disolución acuosa de 0.2 M del InCl₃ (440 mg, 2 mmol). Atemperada la mezcla a 22 °C, se dejó en agitación 14 horas (véase [Esquema 3.2](#)). Pasado ese tiempo, la suspensión blanquecina obtenida se centrifugó a 9500 rpm durante 90 minutos obteniendo así un sólido transparente⁷⁹. Se lavó con agua (1 x 20 mL) y con EtOH absoluto (1 x 20 mL) y se secó a vacío. El material se calcinó en las mismas condiciones que en el

apartado 3.2.1. En el **Esquema 3.2** se pueden observar las diferencias entre el sólido antes y después de calcinar la muestra **IN-MP**.



Esquema 3.2. Síntesis de In_2O_3 por el método de deposición y calcinación (muestra **IN-MP**).

3.3 Síntesis de esferas SiO_2

Se sintetizaron esferas SiO_2 de dos tamaños diferentes siguiendo en ambos casos el método de Stöber⁸⁰.

3.3.1 Síntesis esferas SiO_2 grandes

Para sintetizar las esferas grandes se añadieron 60 mL de TEOS (269 mmol) sobre una mezcla de 262 mL (1.94 mol) de NH_4OH (28-30%) y 1500 mL de EtOH atemperada previamente a 0°C y se dejó en agitación durante 2 horas. Pasado el tiempo, se calentó la mezcla hasta 22 °C y se dejó reaccionar durante 24 horas adicionales. La suspensión blanquecina obtenida se centrifugó a 4000 rpm durante 20 minutos y se lavó con EtOH en las mismas condiciones (3x100 mL). Tras secar el producto a vacío, se obtuvo un sólido blanco que se molidó. Se obtuvieron esferas de SiO_2 con un diámetro de 481 nm.

3.3.2 Síntesis esferas SiO_2 pequeñas

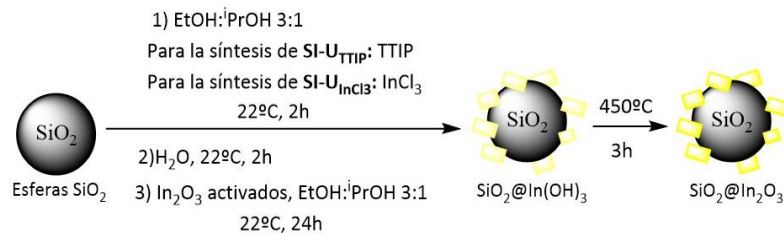
Se siguió prácticamente el mismo procedimiento que para la síntesis de las esferas grandes, con algunas modificaciones específicas. Manteniendo los volúmenes de TEOS y de EtOH constantes respecto a la síntesis anterior, se disminuyó el volumen de NH_4OH (28-30%) a 127 mL (0.94 mol). Además, se ajustó la temperatura de reacción y la mezcla de NH_4OH , EtOH y TEOS se atemperó directamente a 22°. Tras 24 horas de agitación a esa temperatura, la suspensión blanquecina resultante se trató de la misma manera que en el apartado anterior, obteniendo un sólido blanco que se molidó. A lo largo del trabajo se sintetizaron diferentes lotes de estas esferas con diferentes volúmenes de NH_4OH (28-30%) (120-127 mL) con los que se obtuvieron esferas con tamaños de entre 260 y 300 nm.

3.4 Síntesis de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$

Se sintetizaron materiales de $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ aplicando tres metodologías diferentes.

3.4.1 Síntesis de SI-U

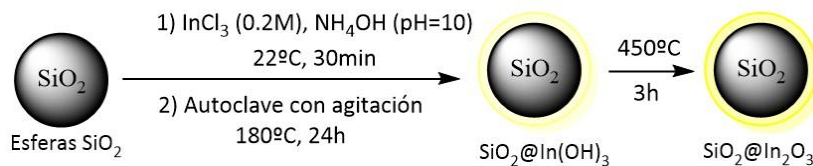
Para la inmovilización ex situ del In_2O_3 mediante un agente de unión, se pesaron inicialmente 0.75 g de esferas de SiO_2 de 481 nm previamente sintetizadas y se dispersaron en 35 mL del solvente EtOH:iPrOH 3:1. Una vez alcanzada la dispersión total y llevada la mezcla a 22°C, se añadió el agente de unión correspondiente en cada caso. Se añadieron 0.1 mL (0.34 mmol) de TTIP para preparar la muestra **SI-U_{TTIP}** y 74.5 mg (0.34 mmol) de InCl_3 para preparar la muestra **SI-U_{InCl3}**. Tras 2 horas en agitación, se incorporó a la mezcla agua destilada (0.46 mL gota a gota) y tras otras 2 horas adicionales de reacción, se incorporaron 1.6 g de partículas de In_2O_3 (activadas a pH=10 y sin calcinar) previamente dispersadas en 20 mL de solvente EtOH:iPrOH 3:1. Pasadas 24 horas de reacción, la suspensión blanquecina obtenida se centrifugó a 3500 rpm durante 10 minutos, se lavó con EtOH (3 x 20 mL) y se secó a vacío. Se obtuvo así un sólido blanco que se calcinó a 450 °C durante 3 horas para obtener finalmente un sólido de color amarillento claro (véase **Esquema 3.3**).



Esquema 3.3. Síntesis de $\text{SiO}_2@(\text{In}_2\text{O}_3)$ (**SI-U_{TTIP}** y **SI-U_{InCl3}**) mediante el método de inmovilización ex situ mediante agente de unión.

3.4.2 Síntesis de SI-MH

Se siguió el mismo procedimiento que el utilizado para la síntesis hidrotérmica de cristales de In_2O_3 (**apartado 3.2.1**) pero sobre esferas de SiO_2 de 298 nm y añadiendo agitación en el autoclave (véase **Esquema 3.4**). Para 1.06 g (4.7 mmol) de InCl_3 se añadieron 0.28 g de esferas SiO_2 .



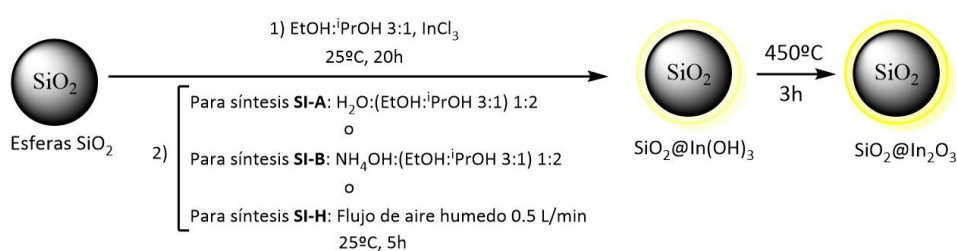
Esquema 3.4. Síntesis de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@(\text{In}_2\text{O}_3)$ (**SI-MH**) por el método hidrotérmico.

3.4.3 Síntesis de SI-A, SI-B, SI-H

Se sintetizaron las muestras **SI-A**, **SI-B** y **SI-H** ajustando el protocolo experimental empleado para la síntesis de materiales $\text{SiO}_2@(\text{TiO}_2)$. Aunque se mantuvieron los tiempos y condiciones de reacción del procedimiento original, se modificaron los reactivos empleados. En la primera parte de la síntesis, se emplearon en todos los casos InCl_3 como precursor en lugar del TTIP utilizado para $\text{SiO}_2@(\text{TiO}_2)$. Sin

embargo, en la segunda parte, correspondiente a la etapa de hidrólisis, se varió el reactivo adicionado según el material.

Para ello, en todos los casos se sonicaron 1 g de esferas de SiO_2 de 298 nm en 70 mL de EtOH: iPrOH 3:1 (a partir de ahora se nombra como M) hasta su dispersión total. Tras atemperar la mezcla a 25°C, se añadieron 3.7 g (16.7 mmol) de InCl_3 previamente disueltos en otros 20 mL de la mezcla M. Se dejó reaccionando la mezcla con agitación durante 2 horas y tras este tiempo se realizó para cada muestra un paso diferente: para preparar la muestra **SI-A** se añadieron 8 mL de una mezcla H_2O : M 1:2; para la muestra **SI-B** se añadieron 8 mL de una mezcla de NH_4OH (28-30%): M 1:2 y en el caso de la muestra **SI-H** se añadió un flujo de 5 L/min de aire saturado en agua. En todos los casos se dejó la reacción agitando durante 20 horas adicionales y tras ello las muestras se centrifugaron, lavaron y calcinaron en las condiciones del In_2O_3 (véase [Esquema 3.5](#)).



Esquema 3.5. Síntesis de materiales $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ (**SI-A**, **SI-B**, **SI-H**) por el método adaptado de la preparación de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.

3.5 Síntesis de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

Para optimizar la síntesis de las esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ se llevaron a cabo dos procedimientos diferentes que varían en las temperaturas de trabajo, los disolventes utilizados y la etapa de hidrólisis final del precursor TTIP.

En la [Tabla 3.1](#) se recopilan el listado de muestras de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ preparadas por diferentes métodos.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales empleadas en las diferentes síntesis de esferas SiO₂@TiO₂.

Método	Muestra	^a D _{SiO₂} (nm)	^a D _{SiO₂@TiO₂} (nm)	mmol _{TTIP} /g _{esferas} ^b	E _{teoTiO₂} (nm) ^c	E _{expTiO₂} (nm) ^c
Hidrólisis mediante aire humidificado ST-H (apartado 3.5.1)	ST-H0	278	-	17.9	30	-
	ST-H1	261	298	8.1	30	18 ± 16
Hidrólisis mediante agua ST-A (apartado 3.5.2)	ST-A0	298	-	16.8	30	-
	ST-A1	278	360	11.4	20	41 ± 20
	ST-A2	278	346	7.4	20	33 ± 37
	ST-A3'	278	320	5.7	20	21 ± 23
	ST-A4	278	299	3.7	20	10 ± 12
	ST-A3	298	333	5.2	20	18 ± 16
	ST-A3a	298	345	5.2	20	33 ± 22

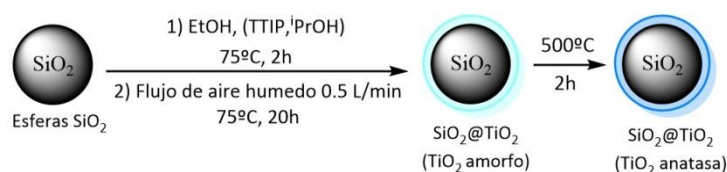
^a Diámetro de las esferas de partida de SiO₂ y de SiO₂@TiO₂.

^b Moles de TTIP añadido por gramo de esferas.

^c Espesor teórico y experimental de la capa de TiO₂: algunas muestras no presentan un recubrimiento homogéneo por lo que no se puede realizar una medida representativa de su espesor experimental. Los valores experimentales se representan junto a su error, calculado a partir de la desviación estándar de los diferentes diámetros mediante propagación de errores.

3.5.1. Síntesis de ST-H

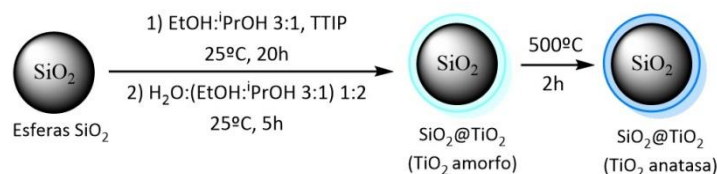
Tras molturar y secar 10 g de las esferas SiO₂ sintetizadas previamente, se dispersaron en 900 mL de EtOH absoluto sonicando hasta dispersión total (hasta no observar sólido en el fondo del balón). La mezcla de reacción se calentó hasta 75°C y una vez alcanzada esta temperatura se añadió gota a gota una disolución de TTIP (el volumen de TTIP adicionado en cada muestra se indica en la [Tabla 3.1](#)) en 83 mL de 2-propanol previamente sonicada durante 10 minutos. Se conectó un flujo de 0.5 L/min de aire saturado de agua (en la muestra **ST-H1** se dejó entre medias un paso de espera de 2 horas de agitación) y se dejó reaccionar con agitación 20 horas (véase [Esquema 3.6](#)). Una vez a temperatura ambiente, la suspensión se centrifugó a 3500 rpm durante 10 minutos y se lavo con EtOH absoluto (3 x 150 mL). Tras secarlo a vacío, el precipitado se calcinó a 500 °C durante 2 horas.

**Esquema 3.6.** Síntesis de SiO₂@TiO₂ por hidrólisis mediante aire humidificado (muestra **ST-H**).

En la [Tabla 3.1](#) se recogen las diferentes muestras sintetizadas a partir de este procedimiento. En todos los casos (menos en el **ST-H1**) se añadió el valor teórico de TTIP (TTIP_{teórico}) calculado en función del diámetro de las esferas a recubrir, los gramos de SiO₂ añadidos y el grosor deseados de la capa de TiO₂ (consultar [Anexo A, apartado A](#)).

3.5.2. Síntesis de ST-A

Otros 10 g de esferas SiO_2 molidas y secas se dispersaron en 900 mL del solvente EtOH: iPrOH 3:1 (se indicará como M a partir de ahora) sonicando hasta dispersión total. La mezcla se atemperó a 25°C con agitación y se agregó el volumen correspondiente de TTIP. Tras 20 horas en agitación, se añadió gota a gota una mezcla $\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ 1:2 y se dejó reaccionando 5 horas adicionales⁸¹ (véase **Esquema 3.7**). A partir de este punto se siguió el mismo procedimiento que en el **apartado 3.5.1** centrifugando, lavando, secando y calcinando el producto.



Esquema 3.7. Síntesis de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ por hidrólisis mediante agua (muestra **ST-A**).

Las muestras sintetizadas mediante este procedimiento se resumen en la **Tabla 3.1**. Aunque en los primeros ensayos se añadió el volumen de $\text{TTIP}_{\text{teórico}}$ (cálculos en el **Anexo A, apartado A**), en pruebas posteriores se sintetizaron las muestras **ST-A1**, **ST-A2**, **ST-A3'** y **ST-A4** disminuyendo cada vez este volumen. Se añadieron en cada caso $1 \cdot \text{TTIP}_{\text{teórico}}$, $2/3 \cdot \text{TTIP}_{\text{teórico}}$, $1/2 \cdot \text{TTIP}_{\text{teórico}}$, y $1/3 \cdot \text{TTIP}_{\text{teórico}}$, respectivamente.

Siguiendo la síntesis de la muestra optimizada **ST-A3'**, se realizaron dos ensayos adicionales. En uno de ellos se replicó el procedimiento para analizar su reproducibilidad (el nuevo lote se nombra **ST-A3**) y en el segundo caso, se siguió el mismo protocolo pero bajo condiciones anhidras (se nombra como **ST-A3a** debido a las condiciones anhidras). Para ello, se secaron el material y las esferas de SiO_2 durante 12 horas a 100 °C y se empleó etanol anhidro (EtOH-M) previamente expuesto a tamiz molecular activado durante 24 horas. Las dos muestras se incluyen al final de la **Tabla 3.1**.

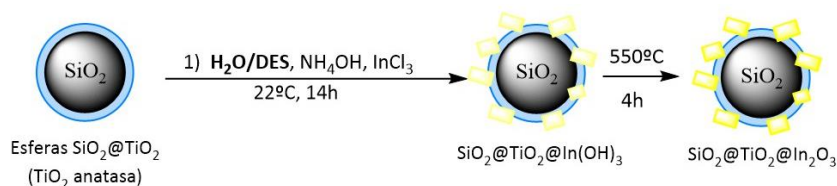
3.6 Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$

3.6.1 Síntesis en medio acuoso

La síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ se realizó mediante el método de inmovilización in situ. Este método siguió el protocolo establecido para la síntesis de las partículas de In_2O_3 mediante el procedimiento de deposición-calcinación (**apartado 3.2.2**), pero sobre esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ previamente sintetizadas (**ST-A3** o **ST-A3a**).

Así, los catalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ preparados en medio acuoso se sintetizaron dispersando 1g de esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ en 10 mL de agua y 0.2 mL del volumen total adicionado de una disolución de NH_4OH . Una vez lograda la dispersión total, se añadieron 10 mL adicionales de H_2O y el volumen restante de la disolución de NH_4OH . Finalmente, toda la mezcla de reacción se añadió a un balón que contenía el precursor InCl_3 . La reacción se dejó en agitación durante 14 horas y posteriormente el

producto se centrifugó y lavó con EtOH (3 x 20 mL) ajustando las condiciones a 3500 rpm durante 20 minutos (véase **Esquema 3.8**). La calcinación se realizó a 550°C durante 4 horas y media.



Esquema 3.8 Síntesis de los materiales $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ (muestras **STI-0** y **STI-0-EG**).

Siguiendo este procedimiento, se prepararon diferentes materiales $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ añadiendo en cada caso una cantidad diferente de $InCl_3$ y un volumen total distinto de una disolución de NH_4OH (la molaridad empleada también cambia en algunas muestras). En la **Tabla 3.2** se recogen todos los fotocatalizadores sintetizados por este procedimiento. En ella se resumen los tres parámetros sintéticos esenciales empleados en cada caso.

Tabla 3.2. Resumen de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ sintetizados mediante el procedimiento de precipitación-calcinación con H_2O como disolvente. La inmovilización del In_2O_3 se realiza sobre los fotocatalizadores de partida previamente optimizados **ST-A3^a** y **ST-A3a^b**.

Muestra	$mmol_{NH_4OH}/g_{SiO_2@TiO_2}$	$mmol_{InCl_3}/g_{SiO_2@TiO_2}$	$mmol_{InCl_3}/mmol_{NH_4OH}$
STI-0 ^a	1	1.75	1.75
STI-0A1 ^a	2	3.51	1.75
STI-0A2 ^a	0.5	0.87	
STI-0B3 ^b	2	1.75	0.88
STI-0B4 ^b	0.4		4.38
STI-0C ^b	1	3.51	3.51

La muestra **STI-0** se preparó adicionando 388 mg de $InCl_3$ (**1.75 $mmol_{InCl_3}$**) y 1 mL de una disolución de NH_4OH (1M) (**1 $mmol_{NH_4OH}$**) sobre 1 g de esferas de partida $\text{SiO}_2@TiO_2$. Se calculó la relación entre precursores utilizada (**$mmol_{InCl_3}/mmol_{NH_4OH}=1.75$**). Estos valores se emplearon como puntos de referencia. A partir de ellos, se sintetizaron diferentes materiales cambiando en algunos casos los moles de $InCl_3$, en otros, los moles de NH_4OH adicionados, y en otros casos se variaron los dos parámetros a la vez para mantener la relación entre precursores constante.

De esta forma, en las muestras **STI-0A1** y **STI-0A2** se mantuvo constante la relación entre precursores utilizada en la síntesis del **STI-0** (**$mmol_{InCl_3}/mmol_{NH_4OH}=1.75$** , en naranja en la **Tabla 3.2**) y se varió la cantidad total de reactivos $InCl_3$ y NH_4OH (1M) adicionados. Para la muestra **STI-0A1** se añadió el doble de moles de reactivos [780 mg de $InCl_3$ (3.51 $mmol_{InCl_3}$) y 2 mL de la disolución de NH_4OH 1M (2 $mmol_{NH_4OH}$)] y para la muestra **STI-0A2** se añadió la mitad [190 mg de $InCl_3$ (0.87 $mmol_{InCl_3}$) y 0.5 mL de la disolución NH_4OH (1M) (0.5 $mmol_{NH_4OH}$)].

Para preparar los catalizadores **STI-0B3** y **STI-0B4**, se mantuvo la cantidad de $InCl_3$ añadida constante respecto a la muestra **STI-0** (**1.75 $mmol_{InCl_3}$** , en azul en la **Tabla 3.2**) y se modificó tanto la cantidad de disolución NH_4OH añadida, como su molaridad. Para la muestra **STI-0B3** se añadieron 2 mL de una

disolución de NH_4OH (0.5 M) ($0.4 \text{ mmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$) y para **STI-OB4** se añadieron 2 mL de otra disolución de NH_4OH de 0.5 M ($2 \text{ mmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$). La razón del cambio de molaridad se explicará más adelante, ya que ambas muestras se utilizaron como referencia para la síntesis de los fotocatalizadores con disolventes eutécticos profundos.

Finalmente, el fotocatalizador **STI-OC** se sintetizó manteniendo la cantidad de la disolución de NH_4OH (1M) constante ($1 \text{ mmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$, en verde en la [Tabla 3.2](#)) y variando los gramos de InCl_3 adicionados: se adicionaron 0.78 g de InCl_3 ($3.51 \text{ mmol}_{\text{InCl}_3}$).

3.6.2 Uso de DES como disolvente

Inicialmente, se prepararon cuatro DES diferentes (ChCl:EG 1:2, ChCl:U 1:2, ChCl:AO 1:1 y ChCl:AM 1:1) a pequeña escala para estudiar su comportamiento y seleccionar el disolvente eutéctico profundo más adecuado para llevar a cabo la síntesis de materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$. Para ello, se mezclaron los componentes en las relaciones molares establecidas y se dejaron en agitación continua durante un tiempo, colocando los dos últimos en un baño de agua a 80°C . Después se analizó la solubilidad del InCl_3 en estos disolventes añadiendo pequeñas porciones del precursor y observando la aparición de precipitado. Finalmente se comprobó si el $\text{In}(\text{OH})_3$ precipitaba adecuadamente al adicionar NH_4OH . Tras todos estos ensayos se seleccionaron dos de los disolventes con los que se sintetizaron dos muestras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$.

Usando los DES con etilenglicol (ChCl:EG 1:2) y con urea (ChCl:U 1:2), se replicó la síntesis llevada a cabo para la preparación de la muestra **STI-0** ([apartado 3.6.1](#)) pero utilizando los DES en lugar de agua como disolvente (véase [Esquema 3.8](#)). Se sintetizaron las muestras **STI-0-EG** y **STI-0-U** respectivamente. La cantidad de DES a añadir se midió por pesada, calculando a partir del volumen de disolvente necesario y las densidades de las mezclas [$\delta(\text{ChCl:EG}) = 1,1165 \text{ gcm}^{-1}$, $\delta(\text{ChCl:U}) = 1.1978 \text{ gcm}^{-1}$] los gramos de cada uno de los componentes a pesar. En cuanto a la etapa de centrifugación, se cambiaron las condiciones de centrifugación a 3500 rpm durante 20 minutos. Aspectos experimentales promovieron el descarte de uno de los dos disolventes y finalmente solo se trabajó con ChCl:EG 1:2.

Al igual que lo ocurrido en la sección anterior, las cantidades de InCl_3 y de NH_4OH (1 M) empleadas en la síntesis de **STI-0-EG** (es análoga a **STI-0** preparada con agua), se utilizaron como referencia para la preparación de nuevos materiales. En este caso, utilizando los DES como disolvente, se añadieron para todas las muestras 388 mg de InCl_3 ($1.75 \text{ mmol}_{\text{InCl}_3}$, en azul en la [Tabla 3.3](#)) y se varió en cada procedimiento la cantidad de la disolución NH_4OH añadida. En algunos casos las molaridades de NH_4OH también se modificaron para variar la cantidad de agua presente en la reacción. Así, las muestras **STI-OB1-EG** y **STI-OB2-EG** se prepararon añadiendo 4 mL y 8 mL de NH_4OH (1M), respectivamente, y los fotocatalizadores **STI-OB3-EG** y **STI-OB4-EG** se prepararon añadiendo 2 mL de NH_4OH (0.5 M) y 2 mL de NH_4OH (0.1 M), respectivamente. En la [Tabla 3.3](#) se resumen todos los materiales preparados con los DES bajo diferentes condiciones, indicando en cada caso los parámetros de síntesis modificados.

Tabla 3.3. Resumen de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados mediante el procedimiento de precipitación-calcinación con DES como disolvente (ChCl:EG 1:2 para las muestras indicadas con EG y ChCl:U 1:2 para las muestras con U). La inmovilización del In_2O_3 se realiza sobre los fotocatalizadores de partida **ST-A3^a** y **ST-A3a^b**.

Muestra	$\text{mmol}_{\text{InCl}_3}/\text{g}_{\text{SiO}_2@\text{TiO}_2}$	$\text{mmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}/\text{g}_{\text{SiO}_2@\text{TiO}_2}$	$\text{mmol}_{\text{InCl}_3}/\text{mmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}$	$\text{mmol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{SiO}_2@\text{TiO}_2}$
STI-0-EG ^a STI-0-U ^a	1.75	1	1.75	0.05
STI-OB1-EG ^b		8	0.22	0.43
STI-OB2 -EG ^b		4	0.44	0.21
STI-OB3-EG ^b		2	0.88	0.22
STI-OB4-EG ²		0.4	4.37	0.22

3.7 Actividad fotocatalítica en degradación de contaminantes

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó mediante la degradación de una disolución acuosa del contaminante emergente benzotriazol (BTA) monitorizada por HPLC y mediante su TOC.

3.7.1 Degradación fotocatalítica de benzotriazol

De entre todos los fotocatalizadores preparados se seleccionaron los cuatro materiales de mayor interés para llevar a cabo el estudio de su actividad: **STI-0**, **STI-0A1**, **STI-OB3**, **STI-0-EG**. Para obtener una referencia, se estudió también la actividad de los fotocatalizadores de partida **ST-A3** y **ST-A3a**. Cada proceso de degradación se repitió dos veces para evaluar su precisión y reproducibilidad.

Para llevar a cabo este estudio, se añadieron en un vaso de precipitados 150 mL de una disolución de BTA en agua (10^{-4} M) y 150 mg del fotocatalizador de interés. Esta mezcla se mantuvo en agitación bajo oscuridad durante 1 hora hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y tras este tiempo se irradió la muestra con dos lámparas LED con máximos de emisión de $\lambda_{\text{em}} = 365$ nm y con las intensidades de irradiación indicadas en la **Figura 3.1**. Para la irradiación se siguió el montaje de la **Figura 3.1** adaptando una tapa con agujeros al recipiente para realizar el ensayo a presión atmosférica y evitar la evaporación del agua. Durante la irradiación, se controló la temperatura alcanzada por la muestra debido al funcionamiento de los LED. En ningún caso la disolución superó los 35°C al final del experimento. A medida que la irradiación avanzaba, se fueron tomando muestras a diferentes tiempos para analizarlas por HPLC y/o TOC.

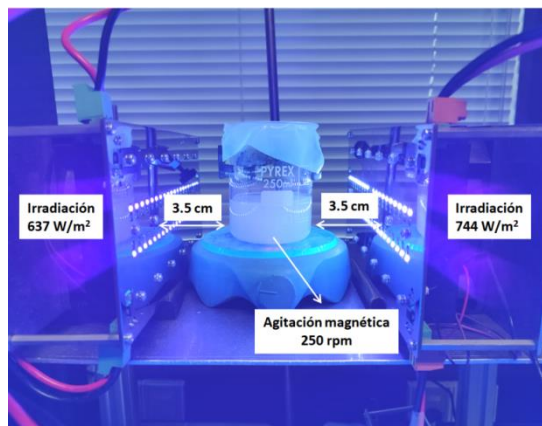


Figura 3.1. Montaje de irradiación de los fotocatalizadores.

3.7.2 Seguimiento de la degradación por HPLC

En todos los casos se siguió el mismo protocolo para la preparación de las muestras: se tomaron 200 μL de la mezcla de reacción y se filtraron con un filtro de jeringa de 0.45 μm de tamaño de poro. De la disolución filtrada, se pipetearon 100 μL y se transfirieron a un vial de HPLC. Se añadieron 900 μL de etanol absoluto y el vial se cerró para su medida.

Las muestras preparadas se inyectaron en un sistema HPLC-UV (Agilent 1100 Series) equipado con un detector UV-Vis y una columna de fase reversa RP-C18 (Mediterranea Sea18, Teknokroma, 4.6 mm de diámetro interno \times 25 cm de longitud y 5 μm de diámetro de partícula). Las condiciones de medida se ajustaron previamente utilizando una disolución de BTA en agua con la misma concentración. Las muestras se eluyeron en condiciones isocráticas, utilizando una fase móvil compuesta de acetonitrilo y agua mili-Q en una relación de 20:80. El flujo se estableció en 1 mL/min y el volumen de inyección fue de 30 μL . La detección se realizó a la longitud de onda máxima de absorción del benzotriazol ($\lambda = 260 \text{ nm}$).

Así, para su medida por HPLC, se tomaron dos muestras en oscuridad transcurridos 30 minutos y 1 hora tras la preparación de la disolución. Una vez iniciada la irradiación, se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora y una muestra al cabo de 2 horas. El avance de la degradación se evaluó cuantificando el área del pico del benzotriazol en los cromatogramas de cada muestra. Se calculó el porcentaje de BTA que queda sin degradar en la disolución (**Ecuación 3.1**) y los valores obtenidos se representaron gráficamente frente al tiempo de irradiación con sus errores asociados.

$$\%BTA \text{ en disolución} = \frac{Area(BTA)_{t \text{ irradiación}}}{Area(BTA)_{t \text{ irradiación}=0}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.7.3 Seguimiento de la reacción por TOC

Para la medida del carbono orgánico total (TOC), se utilizó el modelo 450TOC de Mettler Toledo, que emplea un oxidante fuerte para analizar la muestra. Para su medida, primero se elimina el carbono

inorgánico presente en la muestra. Luego, los compuestos orgánicos restantes son oxidados mediante un agente oxidante fuerte combinado con irradiación UV y esto transforma el carbono orgánico en CO₂. Este CO₂ se cuantifica utilizando un detector infrarrojo.

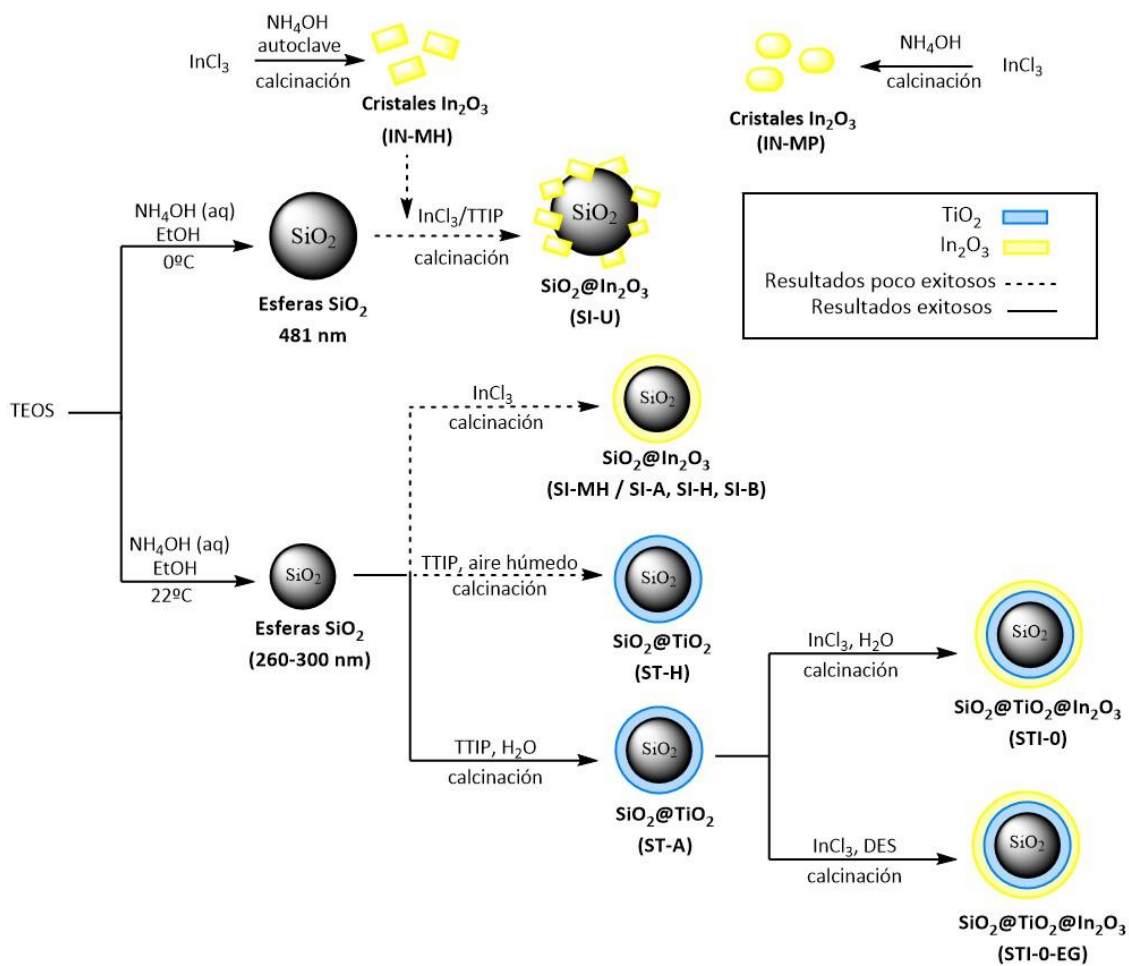
El análisis del TOC requiere extraer un volumen grande de 17 mL de la mezcla de reacción. Por esta razón, se utilizaron volúmenes iniciales de 150 mL de disolución del contaminante para llevar a cabo los ensayos. Esto introduce un margen de error significativo debido a la reducción progresiva del volumen tras cada toma de muestra. Para minimizar este error, es esencial mantener una agitación constante durante la extracción de la muestra. Esto garantiza que el catalizador permanezca homogéneamente suspendido en la disolución.

La preparación de la muestra en este caso solo requiere de su filtración por un filtro de jeringa de 0.45 µm de tamaño de poro. En cuanto a la toma de muestras, se realizó durante un período más largo. Se tomó una muestra tras 60 minutos en oscuridad y una vez iniciada la irradiación, se cogió una segunda muestra a los 30 minutos de exposición a la luz. Tras ello, se recogió muestra cada hora hasta completar un total de 4 horas de irradiación. Los resultados se graficaron junto a sus errores en porcentaje frente al tiempo de irradiación.

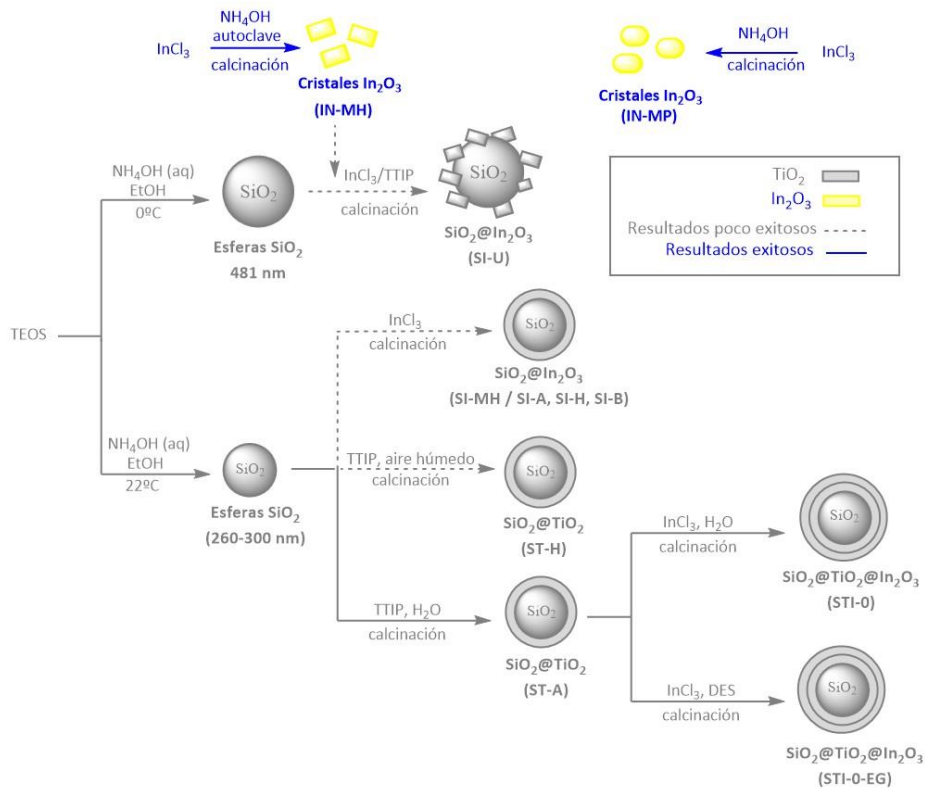
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de nuevos fotocatalizadores tiene como objetivo mejorar las propiedades de los materiales convencionales desarrollados hasta el momento. En este estudio, se buscó desarrollar materiales heterogéneos basados en In_2O_3 soportado, con el fin de lograr mejoras significativas sobre el semiconductor tradicional de TiO_2 soportado. Para alcanzar estas mejoras, es crucial controlar la morfología, el tamaño y la estructura cristalina de los materiales. Estos factores afectan directamente a la actividad de cada fotocatalizador ya que influyen en los procesos como la separación de carga, en la velocidad de recombinación y también en el área superficial ⁷¹.

Para facilitar el seguimiento de los resultados y discusión del trabajo desarrollado se ha incluido el **Esquema 4.1**. Este muestra todos los materiales que se han obtenido especificando las rutas de síntesis. Es importante tener en cuenta que, si bien en algunos casos se han realizado muchos lotes de materiales, solo se han caracterizado en profundidad las muestras morfológicamente más prometedoras.



Esquema 4.1. Resumen de todos los materiales sintetizados a lo largo del trabajo.

4.1 Síntesis y caracterización de cristales de In_2O_3 

Esquema 4.2. Síntesis de los diferentes cristales de In_2O_3 .

Se prepararon cristales de In_2O_3 utilizando distintos métodos. Los cristales sintetizados mediante el método hidrotérmal (**IN-MH** en el **Esquema 4.2**) se utilizaron en la preparación del material $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$. También se exploró otro método sintético de deposición-calcinación⁷⁹ (**IN-MP** en el **Esquema 4.2**) en el que las condiciones experimentales eran más suaves para la formación inicial de $\text{In}(\text{OH})_3$ y la posterior deshidratación para dar lugar a los cristales de In_2O_3 . Estos últimos fueron posteriormente usados como los cristales de referencia para compararlos con los obtenidos en los materiales híbridos $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$.

En la **Figura 4.1** se muestran los resultados de TEM de los cristales de In_2O_3 obtenidos por ambos métodos. En la síntesis hidrotérmal se observa la formación de cristales de In_2O_3 más grandes (decenas de nanómetros) y morfológicamente más definidos que los formados por el método de deposición-calcinación.

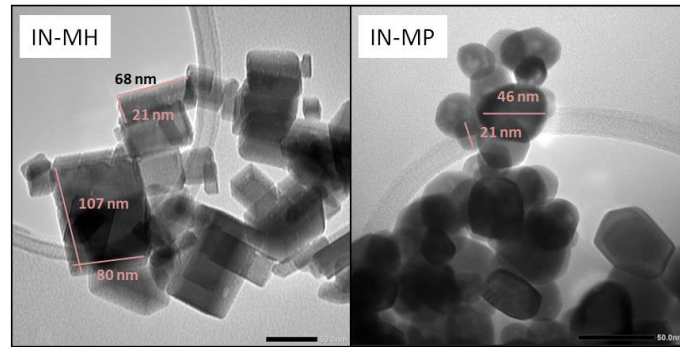


Figura 4.1. Imágenes TEM de las partículas de las diferentes muestras sintetizadas de In_2O_3 (**IN-MH**, **IN-MP**).

Mediante XRD es posible determinar la fase cristalina de las muestras comparando sus difractogramas con los teóricos descritos para las principales fases cristalinas del In_2O_3 : la fase cúbica (ICSD:1538147), la más estable en condiciones normales, y la fase corindón (ICSD:4343793), más común a altas presiones⁸². En la **Figura 4.2** se observa que, los cristales de In_2O_3 preparados mediante los dos métodos, cristalizan en la estructura cúbica siendo el pico más intenso el de $2\theta = 30.6^\circ$ como corresponde a esta fase. Aunque se podría esperar obtener la fase corindón en el semiconductor sintetizado por el método hidrotermal, la ausencia de su segundo pico característico a $2\theta = 32.42^\circ$ descarta esta posibilidad.

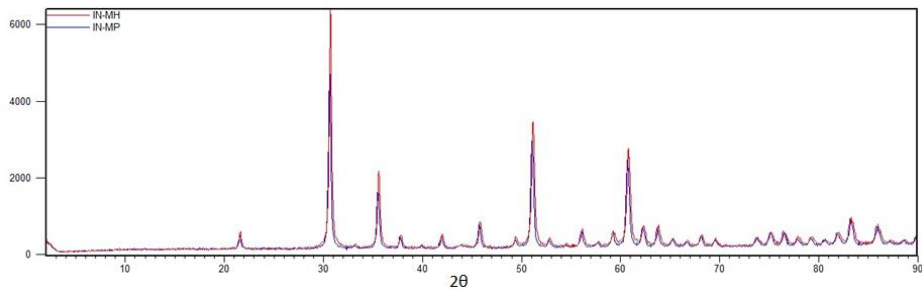
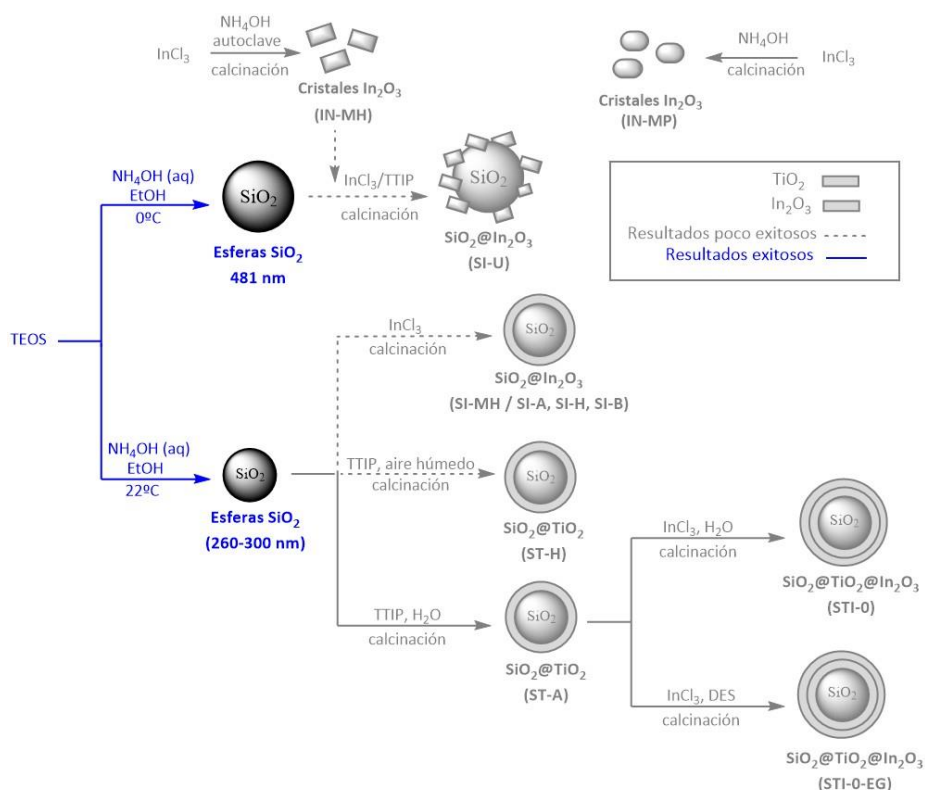


Figura 4.2. Difractogramas mediante XRD de las muestras **IN-MH** e **IN-MP**.

4.2 Síntesis y caracterización de esferas SiO₂



Esquema 4.3. Síntesis de las diferentes esferas de SiO₂.

Para maximizar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados, es fundamental que presenten, por un lado, un tamaño reducido para aumentar su área superficial y, por otro, una morfología que ofrezca el mayor número posible de sitios activos accesibles para reaccionar con el sustrato³³.

Para cumplir con el tamaño reducido, en este estudio se trabaja con partículas de semiconductor en el rango de los nanómetros. No obstante, los materiales nanométricos presentan ciertas desventajas cuando se emplean en medios acuosos. Dan lugar a la formación de aglomerados y por consiguiente, se observa pérdida de su actividad fotocatalítica. Además, necesitan de un paso de filtración adicional para la recuperación del catalizador en procesos industriales, lo cual es sencillo pero costoso económicamente⁸³. Para dar solución a estos problemas, las nanopartículas de semiconductor se soportan sobre esferas de SiO₂ que aumentan la dispersión de los fotocatalizadores y evitan su aglomeración. La síntesis de estas esferas (véase [Esquema 4.3](#)) es por lo tanto un paso esencial en la preparación de los nuevos fotocatalizadores.

En cuanto a la morfología, dado que la inmovilización del semiconductor en el soporte reduce su superficie accesible, pues quedan parte de sus centros activos tapados por el soporte, se emplean esferas de SiO₂ micrométricas con áreas superficiales muy grandes para mitigar este efecto. El control del tamaño de las esferas permite ajustar el área específica del catalizador según las necesidades de cada caso.

En el presente trabajo, con el fin de favorecer la actividad fotocatalítica, se emplearon predominantemente esferas de SiO₂ de pequeño tamaño, entre 260-300 nm. Solo en un caso específico se utilizaron esferas de 481 nm, debido a requerimientos particulares (en preparación de la muestras **SI-U**).

En cuanto a su caracterización, las imágenes TEM tomadas para las diferentes esferas de SiO₂ confirmaron la morfología esférica del soporte y corroboraron la obtención de esferas con un diámetro de 481 ± 20 nm cuando esta se llevó a cabo a 0°C (**apartado 3.3.1**) y un diámetro de 298 ± 14 nm en la síntesis realizadas a temperatura ambiente (**apartado 3.3.2**) (véase **Figura 4.3**). Esto se debe a que las bajas temperaturas reducen las tasas de nucleación y ello favorece el crecimiento de las partículas que tienen más precursor a su alcance. En ambos casos el tamaño de las esferas se ajusta a una distribución gaussiana.

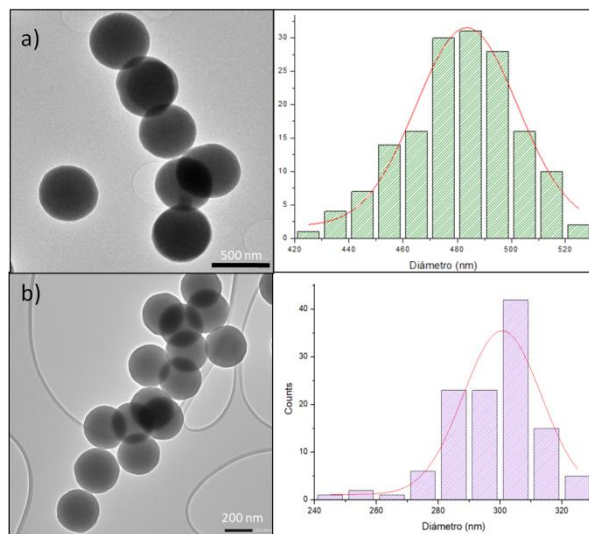
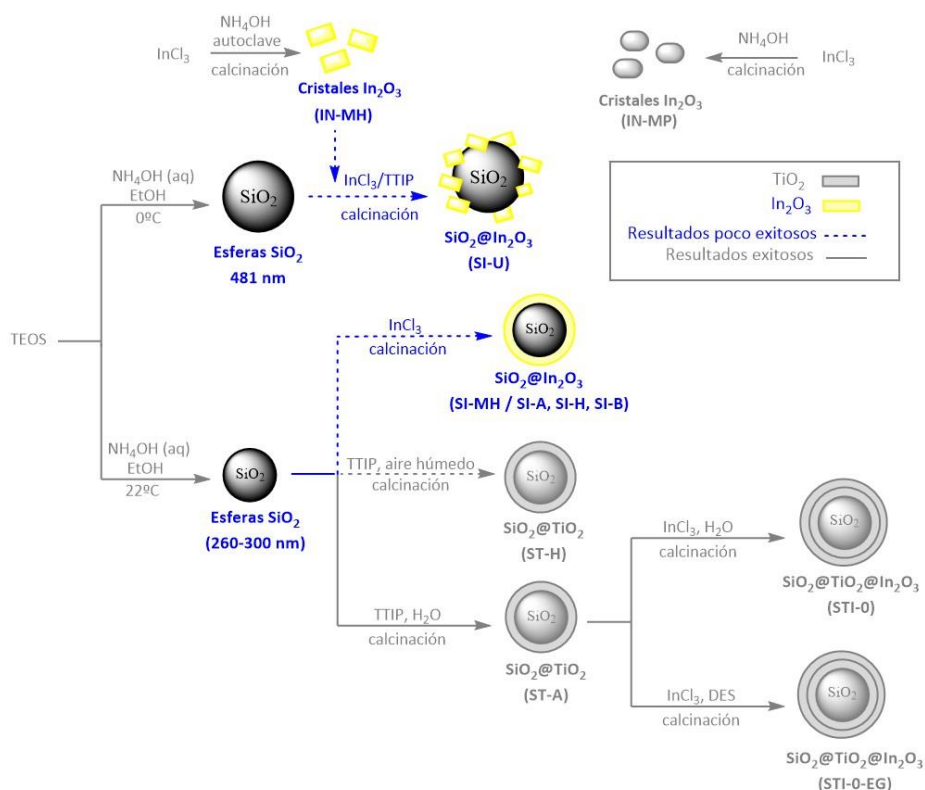


Figura 4.3. Imágenes TEM y distribución de tamaños de las esferas SiO₂ obtenidas a baja temperatura (a) y a temperatura ambiente (b).

4.3 Síntesis y caracterización de $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ 

Esquema 4.4. Síntesis de las diferentes esferas $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$.

A lo largo del trabajo se propuso también realizar la síntesis de esferas de $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ (véase **Esquema 4.4**). Dado el carácter innovador de los catalizadores a sintetizar, se realizó una primera búsqueda bibliográfica para identificar materiales similares que poder usar como referencia para la síntesis del catalizador $\text{SiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$. Se encontraron estudios que proponían su unión mediante interacciones físicas, pero salían fuera del enfoque de interés, pues se busca una inmovilización química por enlaces covalentes⁸⁴. También se encontraron diferentes heterouniones basadas en In_2O_3 con compuestos como el grafeno entre otros, pero se descartaron por su naturaleza orgánica⁶³.

Ante la falta de procedimientos establecidos, se abordaron varias estrategias. Por un lado, se planteó depositar cristales de In_2O_3 previamente sintetizados por el método hidrotermal (muestra **IN-MH**) sobre las esferas de SiO_2 usando un agente de unión para su inmovilización (véase síntesis de **SI-U** en el **Esquema 4.4**). Este procedimiento se basó en la síntesis desarrollada previamente en el equipo⁸⁵ para la inmovilización de Fe_3O_4 sobre esferas de $\text{SiO}_2@ \text{WO}_3$ mediante isopropóxido de titanio (IV) (TTIP). Dado que los cristales In_2O_3 sintetizados mediante el método hidrotermal resultaron ser de gran tamaño, se utilizaron esferas SiO_2 grandes, de 481 nm. Así, conocida la afinidad del TTIP por el SiO_2 , se usó el TTIP como agente de unión para formar una capa muy delgada de TiO_2 sobre la superficie de las esferas que actuara como punto de anclaje para los cristales de In_2O_3 . De esta forma, se obtuvo la muestra **SI-U_{TTIP}** (véase **Figura 4.4**) donde se puede observar que la adhesión de cristales de In_2O_3 sobre esta capa no fue muy buena. Posiblemente el TTIP se una bien a las esferas de sílica pero no a los cristales de In_2O_3 . En vista de ello se utilizó el InCl_3 como agente de unión y esto favoreció la inmovilización de una mayor cantidad de cristales de In_2O_3 sobre las esferas (véase

muestra **SI-U_{InCl₃}** en la [Figura 4.4](#)). En cualquier caso, los cristales se unieron al SiO₂ de forma muy irregular formando aglomerados del In₂O₃ y no se logró la formación de una monocapa homogénea del semiconductor.

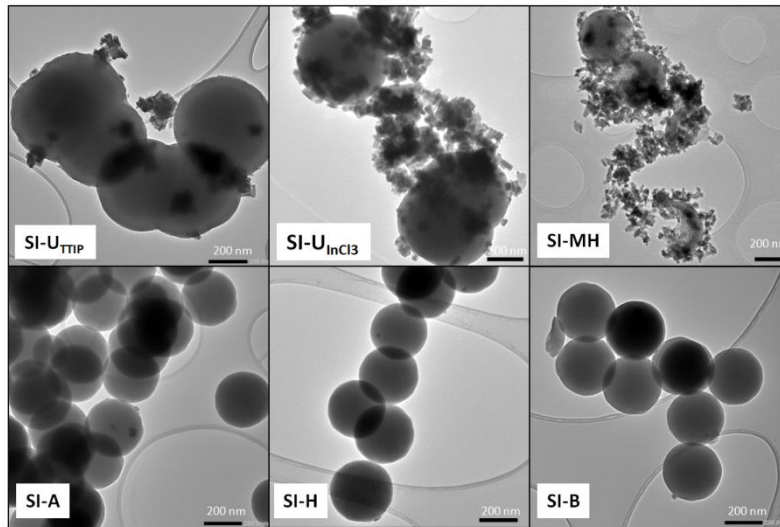


Figura 4.4. Imágenes TEM de diferentes muestras sintetizadas mediante diferentes procedimientos para llevar a cabo la inmovilización del In₂O₃ en esferas SiO₂. Para las muestras **SI-U_{TiIP}** y **SI-U_{InCl₃}** se partió de esferas de SiO₂ de 481 nm y para las muestras **SI-MH**, **SI-A**, **SI-H** y **SI-B** se partió de esferas de SiO₂ de 260 – 300 nm de diámetro.

En vista de estos resultados, se planteó utilizar esferas de SiO₂ de entre 260 y 300 nm como soporte y recubrirlas con In₂O₃ haciendo reaccionar el InCl₃ con la superficie de las esferas de sílica (compuestos **SI-MH**, **SI-A**, **SI-H** y **SI-B** del [Esquema 4.4](#)).

Dentro de esta estrategia, (véase **SI-MH** en el [Esquema 4.4](#)) la unión se pretendía hacer usando el método hidrotérmal. Sin embargo, los resultados obtenidos por TEM de la muestra **SI-MH** ([Figura 4.4](#)) mostraron que las condiciones de reacción (altos valores de pH, alta temperatura y altas presiones) habían provocado la ruptura de las esferas de SiO₂. Además, la agitación resultó ser insuficiente y se observaron aglomeraciones de las partículas de In₂O₃ formadas in-situ en el reactor.

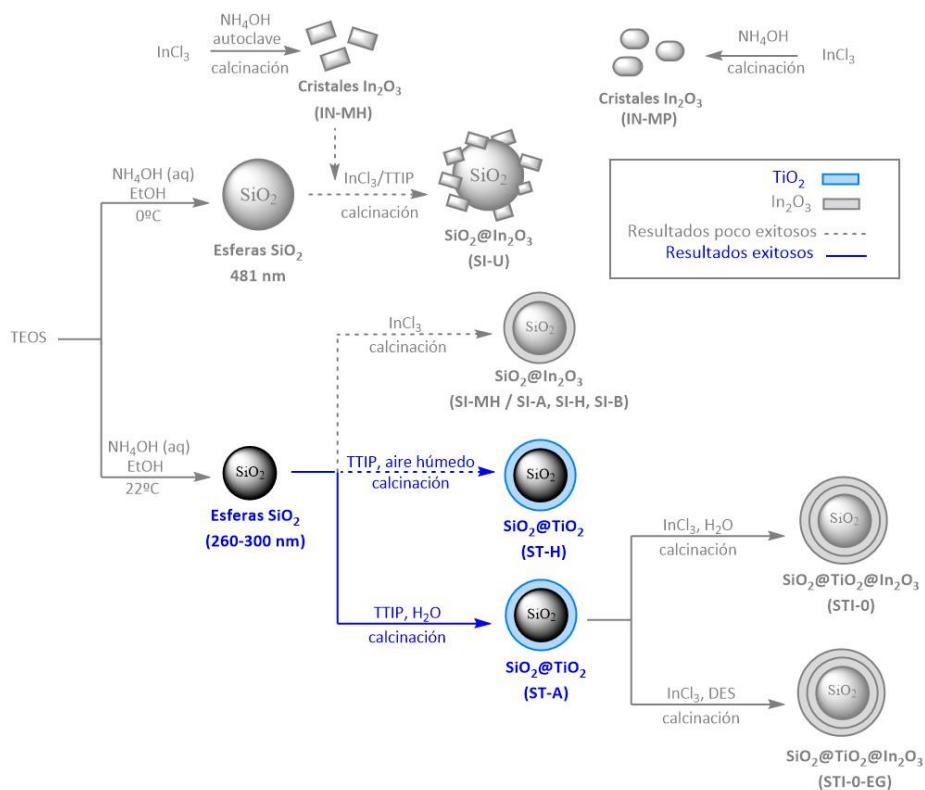
Por ello, se buscó adaptar la síntesis de los fotocatalizadores SiO₂@TiO₂ para, mediante un procedimiento similar preparar los materiales de SiO₂@In₂O₃, y se propusieron tres procesos menos básicos para la formación del In(OH)₃, el cual, por posterior calcinación, daría lugar a los cristales de In₂O₃ (compuestos **SI-A**, **SI-H**, **SI-B** en el [Esquema 4.4](#)). Para ello, se prepararon tres muestras añadiendo en cada caso reactivos diferentes para la etapa de hidrólisis del InCl₃. En la muestra **SI-A** se añadió agua como reactivo para llevar a cabo la hidrólisis, en la muestra **SI-B** se añadió la base NH₄OH y en el caso de la muestra **SI-H** se incorporó un flujo de aire húmedo sobre la reacción.

Las imágenes TEM de la muestra **SI-A** (véase [Figura 4.4](#)) presentaron esferas de SiO₂ con morfología igual a las esferas de partida. Aunque se detectó algún pequeño cristal en algunas de las esferas que podría corresponder al In₂O₃, su presencia fue muy baja. Esto se atribuyó a que en el paso de la adición de H₂O se produce una hidrólisis del InCl₃. Al ir este transformándose en diferentes especies

de $\text{In}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, se liberan protones H^+ del agua que van acidificando el medio y desactivando la superficie de las esferas SiO_2 que inicialmente estaban activadas y por tanto, presentaban silanoles desprotonados (Si-O^-). Para evitar este efecto, se añadieron en los siguientes ensayos tanto aire humidificado en la síntesis de **SI-H** como NH_4OH en la síntesis de **SI-B**. Las imágenes TEM de **SI-H** y de **SI-B** (véase **Figura 4.4**) tampoco mostraron una presencia significativa del semiconductor pegado a las esferas.

De todo ello, podemos concluir que el InCl_3 y/o el óxido de indio (III) presentan una escasa afinidad por el soporte de SiO_2 . En este sentido, no se logró sintetizar un material de $\text{SiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ óptimo para poder ser usado como referencia para el estudio de fotocatalisis que se realizó con los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados y que se comentan a continuación.

4.4 Síntesis y caracterización de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

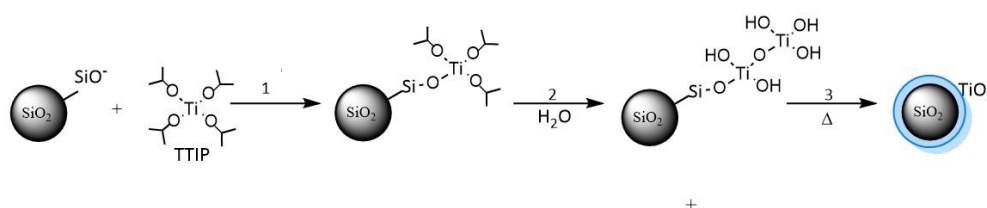


Esquema 4.5. Síntesis de las diferentes esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

En artículos previos publicados por el equipo de investigación^{83,86}, el recubrimiento de las esferas de SiO_2 con TiO_2 se llevaba a cabo mediante el método de aire humidificado (**ST-H** del **Esquema 4.5**), obteniendo una capa de TiO_2 completamente homogénea. Al inicio del presente estudio, se intentó replicar dicha síntesis pero no se logró reproducirla (muestra **ST-H0**, véase **Figura 4.5**).

Las imágenes tomadas mediante TEM mostraron una capa irregular, con aglomeración del TiO_2 y presencia de huecos. Este hecho, que fue analizado por varios miembros del equipo de investigación, hizo que se planteara un proceso de optimización de la síntesis de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. En el **Esquema 4.6** se

detalla el mecanismo sol-gel propuesto para la inmovilización del TiO_2 sobre las esferas de SiO_2 ⁸⁷. Inicialmente, el TTIP reacciona con la superficie activada de las esferas SiO_2 , formando los primeros enlaces Si-O-Ti . Posteriormente, la adición de agua al medio de reacción facilita la hidrólisis, generando $(-\text{Si-O-Ti}(\text{OH})_3)$, lo que promueve la posterior condensación y permite el crecimiento de la corteza. Finalmente, la muestra se calina y se obtiene la capa de TiO_2 con fase cristalina anatasa que queda unida a las esferas de SiO_2 en una estructura núcleo@corteza. Es importante conocer este mecanismo para comprender algunos aspectos tratados a continuación.



Esquema 4.6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de las esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.

4.4.1 Optimización del método de síntesis

Tras obtener los resultados poco satisfactorios inicialmente comentados (muestra **ST-H0**, **Figura 4.5**), se revisó el protocolo establecido y se detectó que el flujo de aire se introducía inmediatamente después de añadir el TTIP a la mezcla de reacción. Esto no debía estar permitiendo al precursor reaccionar suficientemente sobre la superficie del SiO_2 y formar los primeros enlaces Si-O-Ti (véase el **paso 1** del **Esquema 4.6**). Como solución, se preparó una segunda muestra (**ST-H1**), en la que se dejó la reacción en agitación durante 2 horas tras la adición del TTIP. Después de este tiempo, se añadió el flujo de aire humidificado, permitiendo así la hidrólisis y la condensación para el crecimiento de la capa de TiO_2 (**pasos 2 y 3** del **Esquema 4.6**). Curiosamente, por un error en los cálculos se utilizó la mitad del volumen teórico de TTIP empleado en los ensayos previos, pero los resultados obtenidos por TEM revelaron una mejora en la formación de una capa uniforme de TiO_2 en la muestra **ST-H1** (véase imágenes TEM de la **Figura 4.5**). Sin embargo, cuando el experimento se realizó con el volumen teórico de TTIP se obtuvieron resultados muy similares a los de la muestra **ST-H0** (véase **Figura 4.5**). Así, el error cometido inicialmente nos mostró la necesidad de optimizar la cantidad de precursor utilizado en la síntesis ya que el volumen teórico era mayor al necesario para obtener un buen recubrimiento de las esferas de sílica.

Paralelamente, se llevó a cabo una revisión bibliográfica en busca de nuevas soluciones, encontrando un método alternativo de recubrimiento de TiO_2 descrito como más rápido y eficaz (empleado en la síntesis de las muestras **ST-A** en el **Esquema 4.5**)⁸¹. Los autores describen que, mediante una mezcla $\text{EtHO}:\text{iPrOH}$ 3:1 como solvente, se logra una mayor carga de TiO_2 con un mejor aprovechamiento del precursor y se favorece una alta tasa de hidrólisis a temperatura ambiente. Tras seguir este protocolo para la muestra **ST-A0** de la **Tabla 3.1**, siguiendo el mismo criterio inicial de adición del $\text{TTIP}_{\text{teórico}}$, las imágenes TEM (véase **Figura 4.5**) no mostraron mejoras de la capa de TiO_2 . No obstante, dadas las ventajas de esta metodología, se decidió realizar la optimización de la cantidad de precursor mediante este nuevo procedimiento.

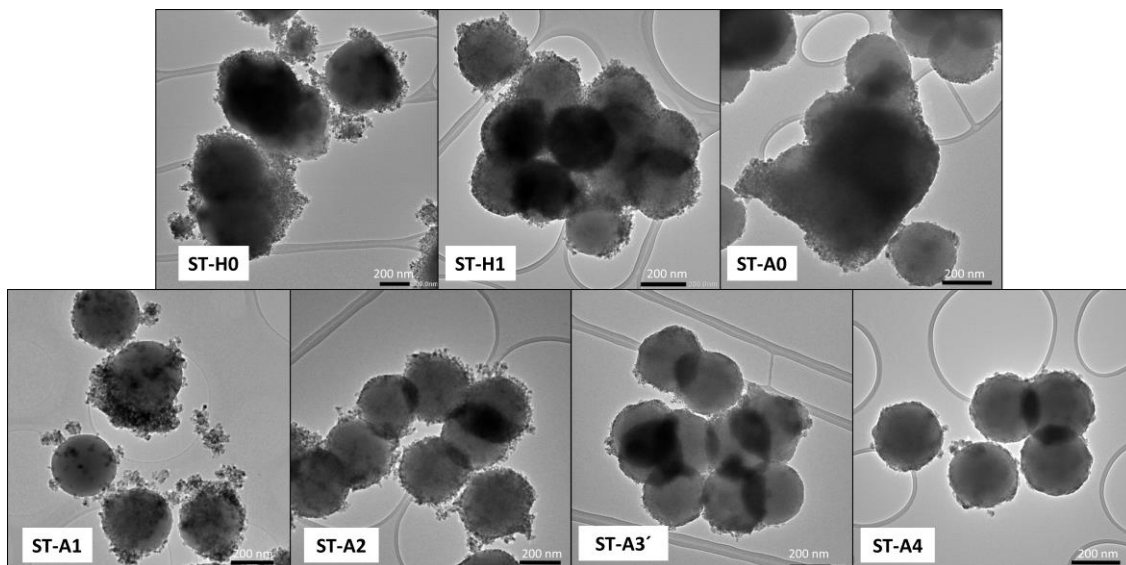


Figura 4.5. Imágenes TEM de diferentes muestras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ preparadas mediante el procedimiento de hidrólisis aire humidificado (muestras **ST-H**) e hidrólisis mediante agua (muestras **ST-A**).

4.4.2 Optimización del precursor TTIP adicionado en la síntesis

Las imágenes TEM logradas para las muestras **ST-A1**, **ST-A2**, **ST-A3'**, y **ST-A4**, preparadas cada vez con menos cantidad de precursor, confirmaron que la homogeneidad de la capa de TiO_2 aumentaba con la disminución de los moles de TTIP añadidos (véase imágenes TEM de la [Figura 4.5](#)).

En la [Tabla 3.1](#) se recogen los grosores teóricos y experimentales de la capa de TiO_2 calculados para cada muestra. De entre todas ellas, la muestra **ST-A3'** fue la que mejores resultados mostró al presentar un grosor experimental más cercano al grosor teórico establecido. La reproducibilidad de **ST-A3'** se verificó mediante la repetición de su síntesis. Para el nuevo lote **ST-A3** se obtuvo un grosor experimental bastante similar al teórico. Así, los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ se sintetizaron a partir de la muestra **ST-A3**.

Cabe destacar que, con la llegada de la época de humedad en la ciudad de Valencia, donde se realizó este estudio, se identificó una alta sensibilidad de este procedimiento a dicho cambio, lo que requirió la implementación de condiciones anhidras para la síntesis de estos catalizadores (**ST-A3a**). Los resultados mostraron características diferentes a las obtenidas para la muestra **ST-A3**. Así, las imágenes TEM de las muestras **ST-A3** y **ST-A3a** confirmaron que la síntesis de estos materiales es muy sensible a la humedad. Se demostró que las condiciones anhidras tienen un efecto positivo sobre la síntesis de los materiales, al lograr una capa de TiO_2 más regular y uniforme en la muestra **ST-A3a** que en el caso de **ST-A3** (véase [Figura 4.6](#)). Esto se debe a que la presencia de agua protona fácilmente los grupos silanoles activados (Si-O^-) y esto disminuye la reactividad de la superficie.

Además, las condiciones anhidras también afectaron el grosor de la capa de TiO_2 . Aunque el volumen de $\text{TTIP}_{\text{teórico}}$ añadido se calculó para la misma cantidad de esferas, con diámetros similares y un grosor teórico de 20 nm, la muestra **ST-A3a** mostró un grosor experimental mayor en comparación con la muestra **ST-A3** (véase [Tabla 3.1](#)). Esto sugirió la necesidad de ajustar nuevamente la cantidad

de TTIP adicionada para obtener resultados lo más cercanos al grosor teórico establecido. Aunque actualmente se está trabajando en esta optimización, los resultados no pudieron incluirse en el presente trabajo.

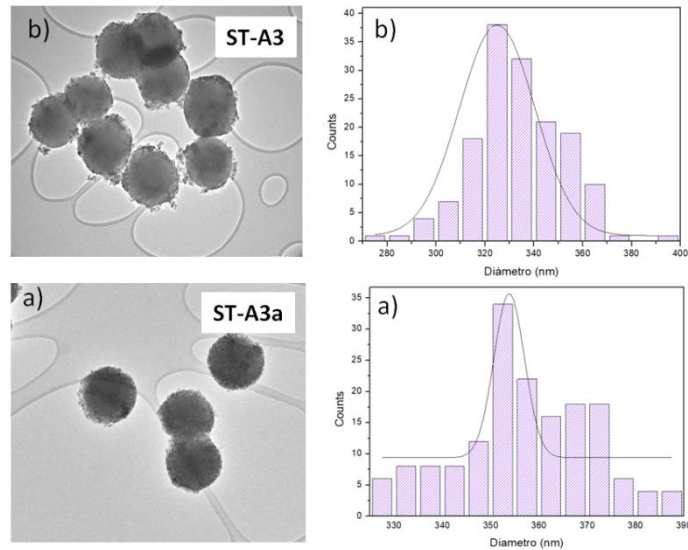


Figura 4.6. Imágenes TEM de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (**ST-A3** y **ST-A3a**) y la distribución de sus diámetros.

Debido a estas diferencias, se debe tener en cuenta que aunque los primeros fotocatalizadores basados en óxido de indio (III) se sintetizaron a partir de la muestra **ST-A3**, los logrados más adelante, entrado el verano, se prepararon a partir de la muestra **ST-A3a**. Es importante considerar este hecho al analizar los resultados de actividad, ya que la variación en el grosor de la capa de TiO_2 podría afectar al poder fotocatalítico del material.

Para una mejor caracterización del material se estudió el recubrimiento de la muestra **ST-A3** mediante un mapeo por EDS con el que comprobar la distribución de los componentes del material.

Como era de esperar, los resultados mostraron la presencia mayoritaria de Si, Ti y O (véase [Figura 4.7](#)). El primero se corresponde al núcleo de las esferas formadas por SiO_2 , el titanio, que se distribuye de forma homogénea alrededor de estos elementos, forma la corteza de TiO_2 y el O abarca ambos puntos al formar parte de los dos compuestos. Se confirma con ello la estructura de núcleo@corteza de los catalizadores preparados.

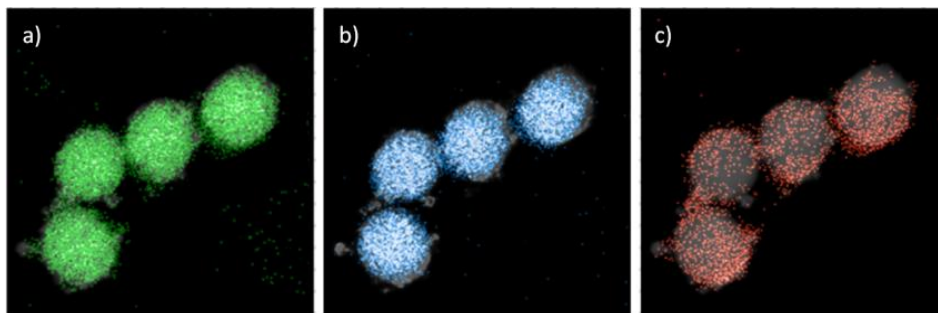


Figura 4.7. Mapeo mediante EDS de a) oxígeno, b) silicio y c) titanio presentes en la muestra **ST-A3**.

También se realizaron estudios de XRD. Mediante los difractogramas de la [Figura 4.8](#) se puede determinar la fase cristalina de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Como reflejo del soporte, se observa una banda ancha alrededor de 22° propia de la sílice amorfa y respecto al titanio, el patrón XRD presenta los principales picos de la fase anatasa a 25.3° , 37.4° ; 48.1° , 53.4° y 55.1° (ICSD: 9852), la fase cristalina de mayor actividad fotocatalítica del TiO_2 .

En cuanto a los tamaños de cristal del TiO_2 calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer ([Anexo, Ecuación B.2](#)) teniendo en cuenta la longitud de onda de radiación (0.154 nm), y a partir del pico más intenso ($2\theta=25.3^\circ$) y de su anchura a la mitad de la altura del pico, se calculan los tamaños de cristal, obteniéndose valores parecidos en ambos casos: 8.7 nm en **ST-A3** y 8 nm en **ST-A3a**. Resaltar que, sin un soporte, estos cristales tan pequeños tenderían a agruparse, afectando directamente a su eficacia.

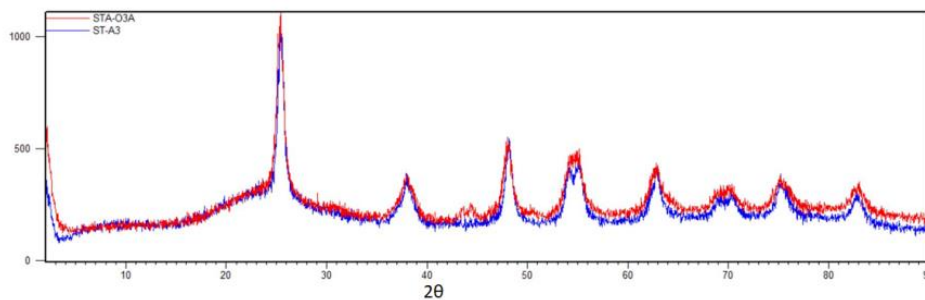


Figura 4.8. Difractogramas de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. En azul **ST-A3**, en rojo muestra **ST-A3a**.

En concordancia con los resultados obtenidos por XRD, la imagen HRTEM (véase [Figura 4.9](#)) para la muestra **ST-A3** confirma que los cristales de TiO_2 están en la fase cristalina anatasa. Esto se evidencia por una distancia interplanar media de 0.35 nm que corresponde al plano (101) de esta fase cristalina⁸¹.

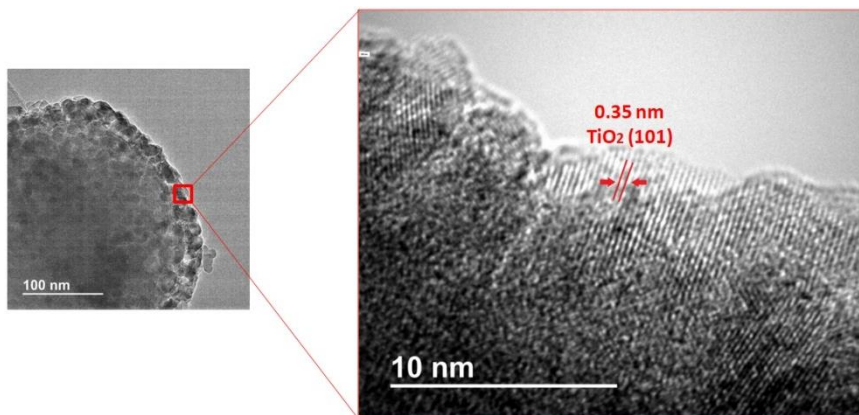


Figura 4.9. Imagen HRTEM de la muestra **ST-A3**.

También se estudiaron los materiales por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (véase la [Figura 4.10](#)) Los resultados muestran que los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizados presentan un máximo de absorción a $\lambda = 232$ nm, y un rango de absorción hasta $\lambda < 400$ nm, lo que los limita a la absorción de radiación UV, tal y como se mencionó en la introducción. En cuanto a los diagramas de Tauc, se

calcularon bandas prohibidas similares en ambos casos: 3.31 ± 0.01 eV para **ST-A3** y 3.30 ± 0.01 eV para **ST-A3a**.

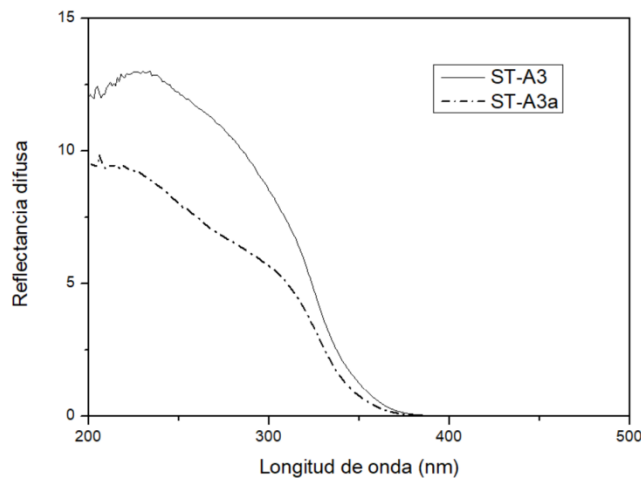
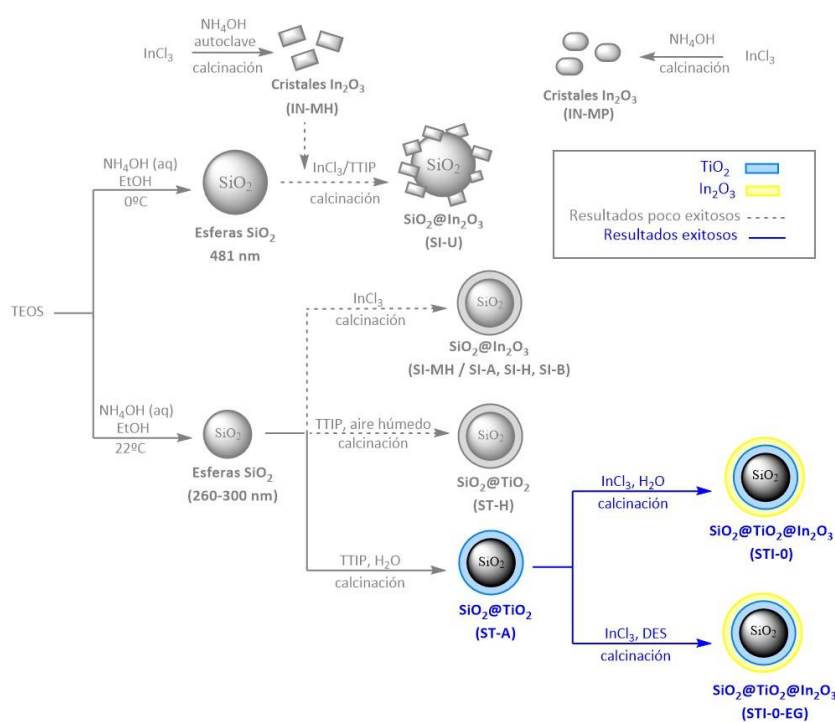


Figura 4.10. Espectros de absorción de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2$ (**ST-A3** y **ST-A3a**).

Junto a todo ello, se midieron las superficies específicas de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2$ para analizar en los siguientes apartados el efecto de la adición del In_2O_3 sobre ellas. Se determinó una superficie específica de 24.61 ± 0.05 m^2/g para la muestra **ST-A3**. Respecto al catalizador **ST-A3a**, si bien la medida está pendiente de ejecución, se espera obtener una superficie específica similar a la lograda para **ST-A3**.

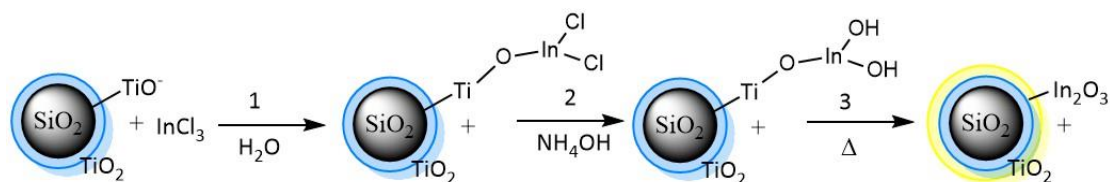
4.5 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$



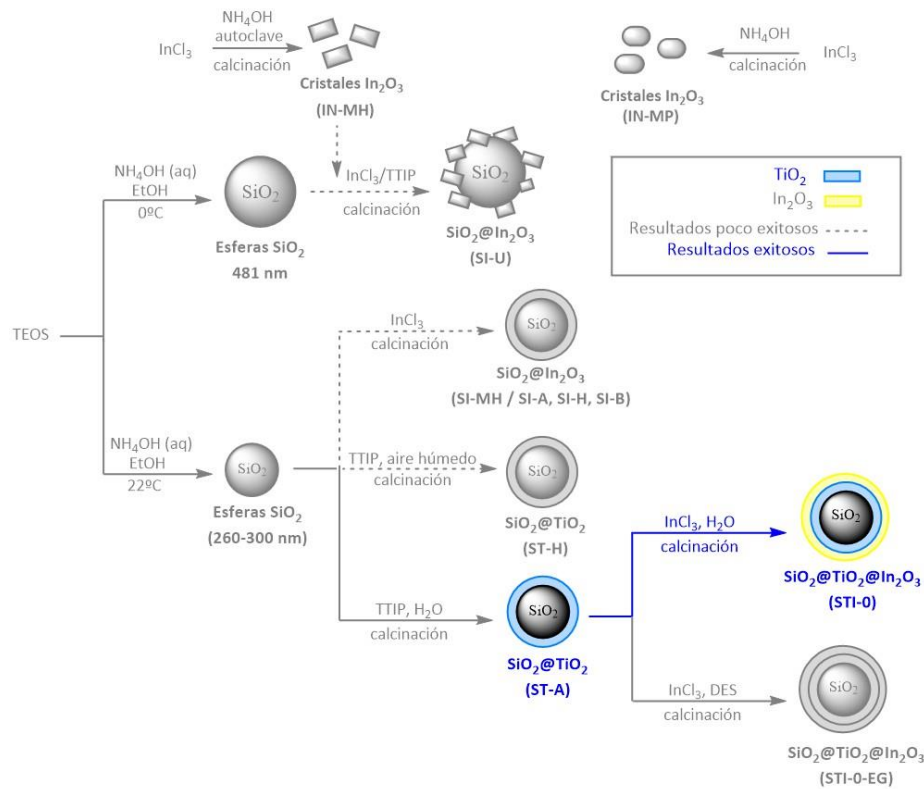
Esquema 4.7. Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$.

Dada la extensa experiencia del equipo de investigación PAMA, al cual pertenezco, en la síntesis de fotocatalizadores de TiO_2 soportados^{83,86}, se optó por inmovilizar el In_2O_3 en la capa externa de materiales de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (véase **Esquema 4.7**), dando paso a la formación de materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$. Además, es de esperar que la unión de ambos semiconductores pueda ayudar a la separación de cargas de los materiales. Su síntesis se llevó a cabo en medio acuoso, aunque posteriormente se consideró interesante utilizar disolventes eutécticos profundos (DES) para la síntesis ya que pueden variar las características de los materiales finales.

El mecanismo por el que se forma la capa externa de In_2O_3 en estos fotocatalizadores a partir de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, se ilustra en el **Esquema 4.8**. En primer lugar, los núcleos de indio (In^{3+}) se adhieren a la capa de TiO_2 . Al añadir la base NH_4OH , el indio precipita formando un hidróxido intermedio, y finalmente, mediante un proceso de calcinación, este compuesto se descompone, dando lugar a la formación de óxido de indio (III) que queda unido al TiO_2 .

**Esquema 4.8.** Mecanismo de formación de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$.

4.5.1 Síntesis y caracterización de materiales sintetizados en medio acuoso



Esquema 4.9. Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ en medio acuoso.

Como punto de partida para la optimización de la síntesis de materiales de $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ se pensó utilizar el mismo proceso que se usó para sintetizar los cristales de **IN-MP** (deposición-calcinación). Así se preparó la muestra **STI-0** (ver síntesis de **STI-0** en el **Esquema 4.9**). Cuando la muestra **STI-0** se analizó por TEM (ver **Figura 4.11**), se observó que esta muestra tenía una gran similitud con el fotocatalizador de partida (**ST-A3**). Sin embargo, se identificaron cristales más oscuros que los obtenidos para el TiO_2 . Esto hacía pensar que las esferas **STI-0** contenían In_2O_3 inmovilizado pero que sus cristales eran tan pequeños que apenas se podían distinguir visualmente de los del TiO_2 . Esta hipótesis se confirmó mediante análisis EDS (véase **Figura 4.11**).

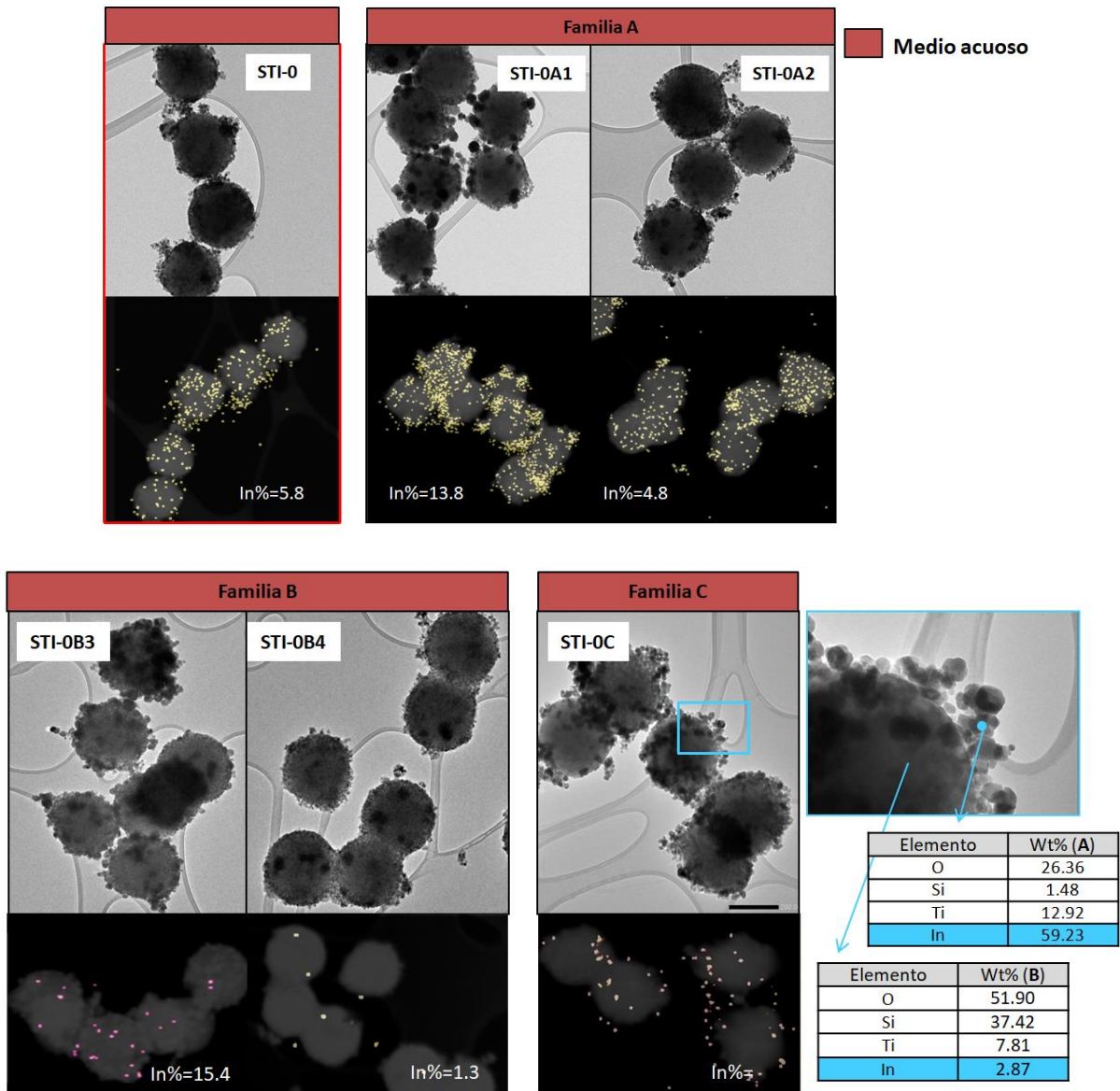


Figura 4.11. Imágenes TEM y mapeos por EDS de los núcleos de indio de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ preparados en medio acuoso. En la parte inferior derecha se muestran espectros de EDS puntuales realizados en diferentes zonas de la muestra **STI-0C**.

En vista de los resultados obtenidos se pensó en aumentar la cantidad de cristales In_2O_3 y que estos quedarán distribuidos más homogéneamente sobre la superficie de las esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ con el propósito de maximizar la actividad fotocatalítica de estos materiales. Para este fin, se identificaron tres parámetros clave en el proceso de síntesis (los moles de InCl_3 , los moles de NH_4OH y la relación entre ambos). Así, teniéndolos en cuenta, se realizaron diferentes síntesis manteniendo constante uno de ellos y modificando los restantes (ver detalles experimentales en la [Tabla 3.2](#)).

Los fotocatalizadores **STI-0A1** y **STI-0A2** mostraron por TEM un buen recubrimiento de las esferas pero diferente morfología (véase [Figura 4.11](#)).

En la muestra **STI-0A1** se puede ver la presencia de cristales esféricos de In_2O_3 , con tamaños de hasta 50 nm. Sin embargo, en la muestra **STI-0A2** se observaron de nuevo cristales muy pequeños casi indistinguibles de la capa de titanio. Los tamaños de cristal calculados por rayos X (**Tabla 4.2** en el **apartado 4.5.2**) confirmaron que el tamaño del In_2O_3 seguía este orden **STI-0A2 < STI-0 < STI-0A1**. Dado que la relación molar entre InCl_3 y NH_4OH se mantuvo constante en todas las muestras (ver detalles experimentales en la **Tabla 3.2**), este crecimiento se atribuyó al aumento en la cantidad total de reactivos frente a una cantidad fija de esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (1 g). Las condiciones de síntesis no favorecieron la aparición de nuevos puntos de nucleación, por lo que, al haber más material disponible, los cristales existentes crecieron más.

Los fotocatalizadores **STI-0B3** y **STI-0B4** de la **Tabla 3.2** revelaron que no solo la variación en la cantidad total de reactivos afectaba el tamaño de los cristales, sino que el cambio de los moles de NH_4OH en la reacción también tenía un impacto significativo sobre la estructura de los materiales. Las imágenes TEM de las muestras **STI-0B3** y **STI-0B4** (véase **Figura 4.11**) mostraron que al incrementar los moles de NH_4OH (disminuye la relación molar $\text{InCl}_3/\text{NH}_4\text{OH}$), manteniendo constantes los moles de InCl_3 , los cristales de In_2O_3 aumentaban de tamaño en el orden **STI-0B4 < STI-0 < STI-0B3** (véase tamaños de cristal calculados por rayos-X en la **Tabla 4.2** del **apartado 4.5.2**). Este fenómeno se explica porque el medio alcalino es esencial para la formación de la especie intermedia $\text{In}(\text{OH})_3$ y, en consecuencia, para la cristalización de In_2O_3 . Al mantener la nucleación constante debido a la cantidad fija de InCl_3 , el aumento de NH_4OH incrementa la disponibilidad de iones hidróxido por cada núcleo de indio, y esto parece favorecer el crecimiento de los cristales.

Algo diferente ocurrió para el material **STI-0C**. Al aumentar la cantidad de InCl_3 y mantener constantes los moles de NH_4OH , se incrementó la relación molar entre los precursores $\text{InCl}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ (véase detalles experimentales en la **Tabla 3.2**). Eso hizo que se obtuvieran mejores recubrimientos de In_2O_3 que en la muestra **STI-0** pero con tamaños de cristal similares a ella (véase **Figura 4.11**). La mayor cantidad de InCl_3 respecto a **STI-0** favoreció una mayor nucleación del In_2O_3 ; sin embargo, debido a la disponibilidad limitada de iones hidróxido por núcleo de indio los cristales obtenidos fueron solo ligeramente superiores a los del **STI-0**.

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) de estos materiales sintetizados permitió observar la dispersión del In_2O_3 en cada soporte. Dado que todos los catalizadores se sintetizaron a partir de esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ previamente caracterizadas, los materiales de esta sección se limitaron al mapeo del indio.

Las imágenes de SEM y EDS mostradas para la muestra **STI-0** (**Figura 4.11**), además de confirmar la presencia uniforme de In_2O_3 en la superficie del soporte, determinaron que existía un porcentaje en peso de indio de 5.8%. Los materiales **STI-0A1** y **STI-0A2** mostraron también una buena distribución del indio sobre el soporte, con porcentajes en peso que aumentaban con el tamaño de cristal ($\text{wt}\% = 13.8$ para **STI-0A1** y $\text{wt}\% = 4.8$ para **STI-0A2**). La muestra **STI-0A1** fue la que presentó la peor dispersión del In_2O_3 . Esto posiblemente pueda deberse a que los cristales grandes observados en **STI-0A1** tienen una mayor dificultad para adherirse de manera homogénea a la superficie.

También se realizaron estudios de difracción de rayos X con todas las muestras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ obtenidas. Así, en todos los casos, se observó la presencia de los picos correspondientes a las esferas

de partida $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, junto con las señales características del In_2O_3 en su fase cúbica, lo que corroboró la inmovilización de este semiconductor sobre la superficie de la capa de TiO_2 (véase **Figura 4.12**). Mediante la intensidad del pico más característico del In_2O_3 a $2\theta=30.6^\circ$ se pudo estudiar de manera cualitativa la cantidad de este óxido adherido a las esferas. La muestra **STI-0A1** presentó la mayor intensidad del pico, mientras la muestra **STI-0B4** mostró prácticamente la ausencia de esta señal al contener una carga muy baja de In_2O_3 , casi por debajo del límite de detección del equipo.

Los tamaños de cristal de In_2O_3 calculados para cada fotocatalizador mediante la ecuación de Debye-Scherrer (**Anexo, Ecuación B.2**) a partir del pico más intenso ($2\theta=30.6^\circ$), respaldan la discusión realizada para los resultados de TEM. Además, se observa que la carga de indio disminuye a medida que lo hace el tamaño de cristal (véase **Tabla 4.2** del **apartado 4.5.2** y **Figura 4.12**).

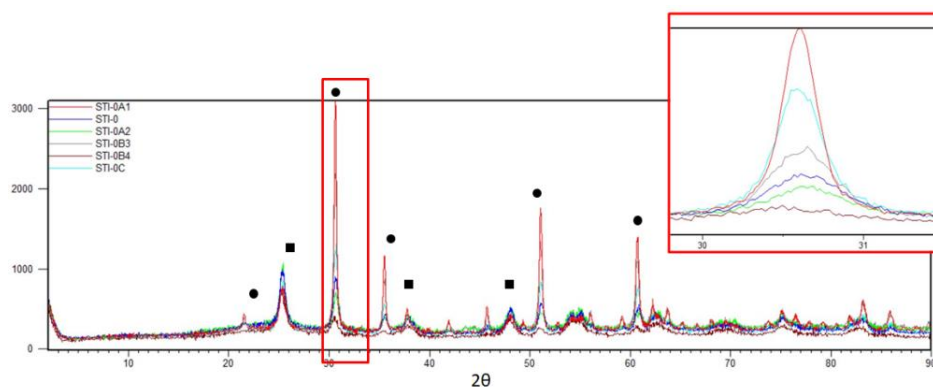


Figura 4.12. Difractogramas de rayos-X de los diferentes fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados en medios acuosos. Los patrones de difracción de las diferentes especies se identifican con símbolos: ■ $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ y ● In_2O_3 en su fase cristalina cúbica.

Por otra parte, estos compuestos también se estudiaron por espectroscopía de reflectancia difusa comparándolos con el material de partida (véase **Figura 4.13**). El análisis de sus espectros mostró un aumento de la absorción a longitudes de onda de $\lambda \approx 420 \text{ nm}$ con la presencia de In_2O_3 . Los valores de la banda prohibida, obtenidos mediante el diagrama de Tauc (**Anexo A, apartado C**), confirmaron este hecho. La **Tabla 4.2** del **apartado 4.5.2** muestra que la banda prohibida de las esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ [$E_g(\text{ST-A3})= 3.31 \pm 0.01 \text{ eV}$ y $E_g(\text{ST-A3a})=3.30 \pm 0.01$] disminuye al adherir In_2O_3 , cuyo E_g es menor [$E_g(\text{IN-MP})= 2.84 \pm 0.01 \text{ eV}$], sobre su superficie. Aunque esta disminución permitió que los materiales absorbieran más cerca del espectro visible, la incorporación de In_2O_3 en los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ no demostró grandes mejoras en cuanto al aprovechamiento de la luz solar.

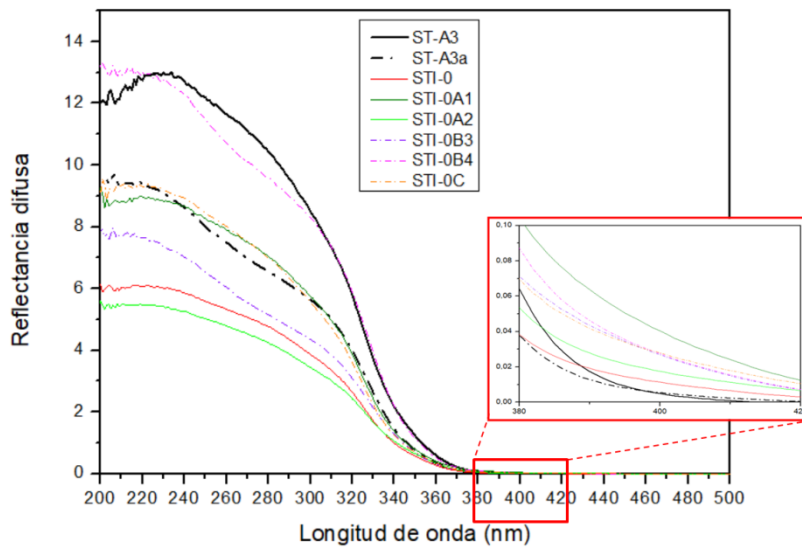
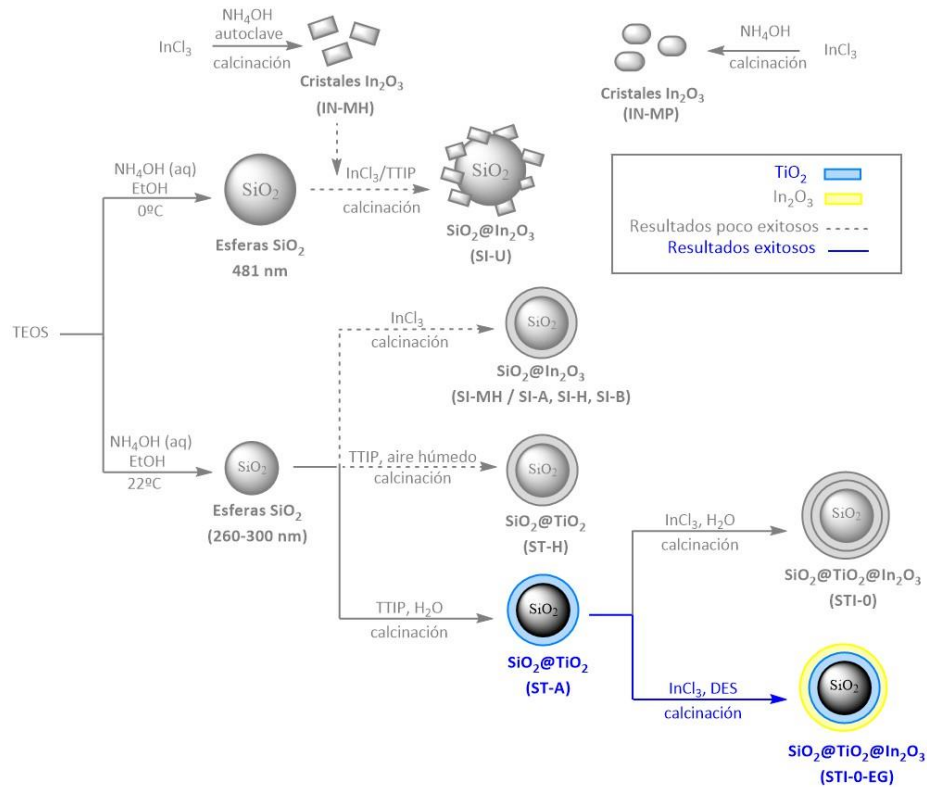


Figura 4.13. Espectros de absorción de los fotocatalizadores de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$ preparados en medio acuoso junto con los fotocatalizadores patrón de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.

En la [Tabla 4.2](#) al final del [apartado 4.5.2](#), se recogen las áreas superficiales específicas de las diferentes muestras. Los resultados indican que por lo general, la superficie de los materiales no varía mucho respecto al material de partida (**ST-A3** presenta una superficie de $34.61 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ y se espera un valor similar para el **ST-A3a**) con la inmovilización de los cristales de In_2O_3 . Como pequeñas excepciones nos encontramos con el material **STI-0A1** que presenta el menor área superficial por el mayor tamaño de cristal y la muestra **STI-0B4**, que por su menor tamaño de cristal presenta la mayor área superficial.

Finalmente, mediante ICP (véase sección de [Anexo, apartado B](#) para ver los cálculos asociados), se determinó la relación en peso entre el TiO_2 y el In_2O_3 de los diferentes materiales de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$. En la [Tabla 4.2](#) del [apartado 4.5.2](#) se muestra de nuevo que la mayor carga de indio (menor relación $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$) se corresponde con las muestras de mayor tamaño de cristal In_2O_3 . Esto sugirió que la nucleación de los cristales había sido constante en todos los casos, y que, por lo tanto, los materiales con cristales más grandes presentaban más cantidad de In_2O_3 . Estos resultados son consistentes con la caracterización por otras técnicas comentadas previamente.

4.5.2 Síntesis y caracterización de materiales sintetizados mediante DES



Esquema 4.10. Síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ mediante el uso de disolventes eutécticos profundos DES.

Con el objetivo de explorar estrategias innovadoras para mejorar el control morfológico de los fotocatalizadores y, en consecuencia, mejorar sus propiedades y eficiencias en la degradación de contaminantes, se sintetizaron nuevos materiales $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ utilizando disolventes eutécticos profundos (DES) como medios de reacción (**STI-0-EG** del **Esquema 4.10**). Estos disolventes presentan unas características muy peculiares y además contribuyen a incrementar la sostenibilidad del proceso. Pueden de esta forma ofrecer también una solución sostenible para reducir el consumo de agua en situaciones de escasez.

Para conseguir este objetivo, fue esencial seleccionar adecuadamente el DES a utilizar, cuyas propiedades y características permitieran solubilizar el precursor $InCl_3$. Para la preparación de estos disolventes se empleó en todos los casos el cloruro de colina (ChCl) como aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y se varió el compuesto dador de enlaces de hidrógeno (BD): ácido malónico (AM), ácido oxálico dihidratado (AO), urea (U) y etilenglicol (EG).

Los cuatro DES iniciales fueron seleccionados de la bibliografía existente a partir de artículos que aplicaban estos disolventes para la electrodeposición del indio (ChCl:EG 1:2⁸⁸) o simplemente para su extracción (ChCl:U 1:2⁸⁹, ChCl:AM 1:1⁹⁰ y ChCl:AO dihidratado 1:1⁸⁹). En la **Tabla 4.1** se resumen los resultados obtenidos para cada DES.

Tabla 4.1. Disolventes eutécticos profundos (DES) seleccionados para la síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2@ \text{In}_2\text{O}_3$. HBA hace referencia a la especie aceptora de enlaces de hidrógeno y HBD a la especie donora de enlaces de hidrógeno.

DES (HBA:HBD)	Relación molar	Solubilidad InCl_3 a $T^{\circ}\text{ambiente}$ (g/L)	pH	Observaciones
ChCl : EG	1:2	>108	7	Se obtuvo un líquido transparente. Alta solubilidad del InCl_3 . Fácil manejo y buena capacidad de dispersión de los materiales.
ChCl : U	1:2	>116	9	Se obtuvo un líquido viscoso transparente. Alta solubilidad del InCl_3 . Difícil manejo y poca capacidad de dispersión de los materiales.
ChCl : AO	1:1	40	1	Se obtuvo un líquido con partículas sólidas suspendidas.
ChCl : AM	1:1	-	1	Se obtuvo un líquido viscoso transparente. Menor solubilidad del InCl_3 .

En la primera fase de selección, los disolventes se prepararon a partir de los compuestos sólidos para comprobar su capacidad de formar una fase líquida. En la **Figura 4.14** se recogen imágenes de la preparación de estos disolventes antes y después de su agitación y calentamiento a 80° . En ella, se observa la obtención de un líquido transparente en la mayoría de los casos, menos en el caso del DES con AM. En este caso no se logró la mezcla eutéctica deseada y se obtuvo un líquido con cristales sólidos suspendidos. Al no presentar las propiedades físico-químicas deseadas, el DES con AM se descartó como opción viable.

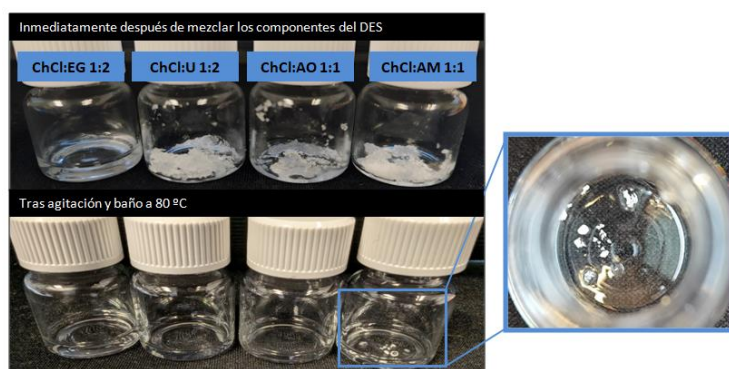


Figura 4.14. Foto superior: los DES inmediatamente después de mezclar los componentes en su estado sólido (excepto el EG, que es líquido). Foto inferior: los DES han sido sometidos a agitación y calor.

Con los tres DES resultantes, se comprobó la solubilidad del InCl_3 y se confirmó que al adicionar NH_4OH , se lograba la aparición de un precipitado blanco correspondiente al $\text{In}(\text{OH})_3$. En cuanto a la solubilidad de la sal, los tres alcanzaron el punto de solubilidad de 22 g/L requerida para llevar a cabo

la síntesis de los catalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$, aunque el DES con AO presentó una solubilidad menor que los dos casos restantes. Mientras este primero alcanzó el punto de saturación a temperatura ambiente a los 40 g/L, los DES con EG y U, llegaron a alcanzar solubilidades de hasta 108 y 116 g/L respectivamente (no se llegó a alcanzar el punto de saturación). El DES con AO se descartó y las primeras réplicas de la muestra **STI-0** (utilizando DES como disolventes) se realizaron con los DES ChCl:EG 1:2 y ChCl:U 1:2.

Además de todo ello, los DES ChCl:AM 1:1 y ChCl:AO 1:1 se descartaron por su naturaleza ácida, pues la síntesis de los materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ requiere de un medio básico para la obtención de la especie intermedia $\text{In}(\text{OH})_3^{91}$ y la formación del In_2O_3 , por lo que probablemente no hubieran proporcionado resultados exitosos (véase [Tabla 4.2](#))

Así, la comparación del análisis por EDS de las primeras muestras sintetizadas con los dos DES (**STI-0-U** y **STI-0-EG**) mostraron que la primera muestra tiene un mayor porcentaje en peso del indio ([Figura 4.15](#)). Se obtuvo un $\text{wt}\%= 1.5$ de indio para la muestra **STI-0-U**, y un valor menor de $\text{wt}\%=0.71$ para la muestra **STI-0-EG**. A pesar de ello, el DES obtenido con cloruro de colina y urea presentaba desventajas experimentales que llevaron a su descarte. Por ejemplo, su mayor viscosidad hacía más difícil su manejo que el DES con cloruro de colina y etilenglicol, ya que producía una mala dispersión de las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (véase [Figura 4.15](#)). Esto aumenta el riesgo de la aglomeración de partículas e irregularidades en la inmovilización del óxido de indio (III) sobre la superficie de las esferas, por lo que, la preparación de los fotocatalizadores con In_2O_3 se continuó con el DES con etilenglicol. No obstante, se propone para futuros estudios investigar más profundamente la síntesis de los materiales utilizando el DES con cloruro de colina y urea.

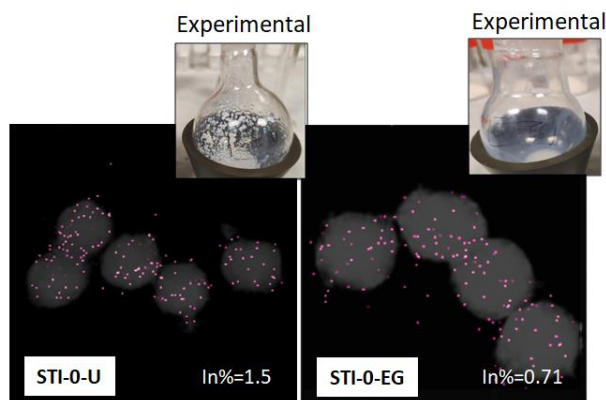


Figura 4.15. Mapeos de indio realizados mediante EDS para las muestras **STI-0-U** y **STI-0-EG**. En la parte superior se muestra la apariencia que muestra la mezcla de reacción (esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ dispersadas en el disolvente ChCl:U 1:2 y ChCl:EG 1:2 respectivamente con NH_4OH) durante la síntesis de los materiales.

Las imágenes de TEM de la muestra **STI-0-EG** mostraron una morfología muy parecida a la muestra **STI-0** (véase [Figura 4.16](#) para **STI-0-EG** y [Figura 4.11](#) para **STI-0**), debido a la presencia de cristales de In_2O_3 de tamaño casi indistinguibles a los del TiO_2 . Sin embargo, el análisis por EDS (véase [Figura 4.15](#)) reveló una menor carga de indio en **STI-0-EG** que en **STI-0** ($\text{wt}\%=0.71$ para **STI-0-EG** frente a

wt%= 5.8 para **STI-0**). Esta disminución se atribuyó a una precipitación parcial del indio debido a la baja cantidad de agua presente en la reacción.

Para aumentar la precipitación del indio y mejorar la cantidad de In_2O_3 inmovilizada sobre las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, se sintetizaron diversos materiales modificando la cantidad de NH_4OH y de H_2O en la reacción, tomando como referencia la síntesis utilizada para preparar la muestra **STI-0-EG**.

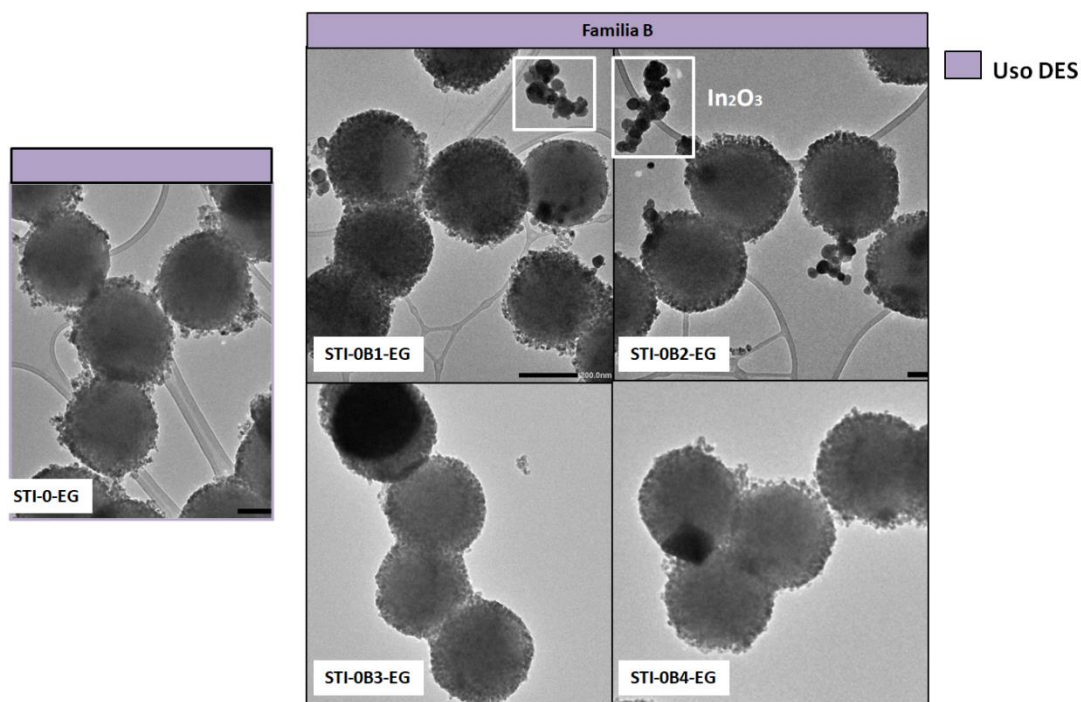


Figura 4.16. Imágenes TEM de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ preparados en disolventes eutécticos profundos DES.

Como se observa en el **Esquema 4.8**, para sintetizar los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ se requiere una cierta concentración de aniones OH^- en el medio para hidrolizar el precursor a $\text{In}(\text{OH})_3$. La síntesis en medio acuoso (**STI-0**) en la que se usa agua basificada, contiene una alta concentración de estos aniones. Sin embargo, al usar los disolventes eutécticos profundos, la única fuente de hidróxidos es el NH_4OH añadido. En este caso, los 0.05 mmol de H_2O utilizados en la muestra **STI-0-EG** por gramo de esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (véase **Tabla 3.3**) no fueron suficientes para hidrolizar completamente el indio, por lo que se aumentó la cantidad de agua de la reacción añadiendo un mayor volumen de NH_4OH (1M) en la síntesis de las muestras **STI-0B1-EG** y **STI-0B2-EG**.

En este punto, es esencial controlar la cantidad de agua añadida al DES para no modificar sus propiedades. El agua, siendo altamente polar, puede formar enlaces de hidrógeno con los componentes del DES, como el etilenglicol y el cloruro de colina. Esta interacción puede desestabilizar el equilibrio de las fuerzas que mantienen el DES en su estado líquido. Si se añade demasiada agua, se puede disminuir la capacidad del DES para disolver otros compuestos e incluso se puede causar la precipitación de algunos de sus componentes, rompiendo así su estructura⁹¹. Para

evitar estos problemas, se limita la adición de agua a un máximo del 40% en peso, por encima del cual el sistema pierde su carácter eutéctico. Por este motivo, en la muestra **STI-0-B1-EG**, se añade un máximo de 8 mL de NH_4OH (1M) sobre un total de 20 mL de DES para asegurar que el indio se hidrolice totalmente pero que el DES mantenga sus propiedades.

En concordancia con los resultados obtenidos para las muestras preparadas con agua, el análisis TEM de las muestras **STI-0B1-EG** y **STI-0B2-EG** también mostró un aumento en el tamaño de los cristales de In_2O_3 con la disminución de la relación molar de $\text{InCl}_3/\text{NH}_4\text{OH}$. No obstante, en estos casos los cristales aparecieron aglomerados y no se inmovilizaron en la superficie de las esferas (véase recuadro en blanco de la [Figura 4.16](#)). Estas condiciones de reacción pueden haber afectado la solvatación de la corteza de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ dificultando el **paso 1** del mecanismo descrito en el [Esquema 4.8](#) y disminuyendo así la eficiencia de inmovilización del InCl_3 y/o In_2O_3 en la corteza de TiO_2 .

Con objetivo de aumentar el número de cristales inmovilizados y reducir su tamaño, se sintetizaron las muestras **STI-0B3-EG** y **STI-0B4-EG** manteniendo la misma cantidad de agua que en **STI-0B2-EG** pero reduciendo los moles de NH_4OH adicionados.

A diferencia de los resultados logrados para las muestras preparadas con agua (**STI-0B3** y **STI-0B4** de la [Figura 4.11](#) del [apartado 4.5.1](#)), en los materiales **STI-0B3-EG** y **STI-0B4-EG** (véase [Figura 4.16](#)), las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ permanecieron sin recubrir. Aunque esto no se refleja en las imágenes TEM, se observó que los cristales de In_2O_3 sí se formaron, pero quedaron dispersos en el medio de reacción, formando aglomeraciones en algunas zonas.

Análisis mediante difracción de rayos X (véase [Figura 4.17](#)) confirmaron lo comentado más arriba. En todos los casos, menos en la muestra **STI-0-EG** en la que la cantidad de In_2O_3 está por debajo del límite de detección, los cromatogramas mostraron señales de las esferas de partida $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y de la fase cúbica del In_2O_3 . Esto sugiere que, aunque en las muestras no se adhiriera el In_2O_3 al soporte, en todos los casos el uso de DES ha permitido la precipitación del indio con la obtención final de cristales de In_2O_3 .

En cuanto a la cantidad de In_2O_3 en cada muestra, todas presentan intensidades de señal en $2\theta \approx 30,6^\circ$ menores en comparación con los materiales preparados con agua. Respecto a los tamaños de cristal (véase [Tabla 4.2](#) al final del apartado), en la mayoría de los casos, los valores son coherentes con los resultados obtenidos previamente. Únicamente cabe destacar que en la muestra **STI-0B4-EG** se observó un tamaño de cristal significativamente mayor al esperado, pues se esperaba un tamaño similar al de la muestra análoga **STI-0B4**.

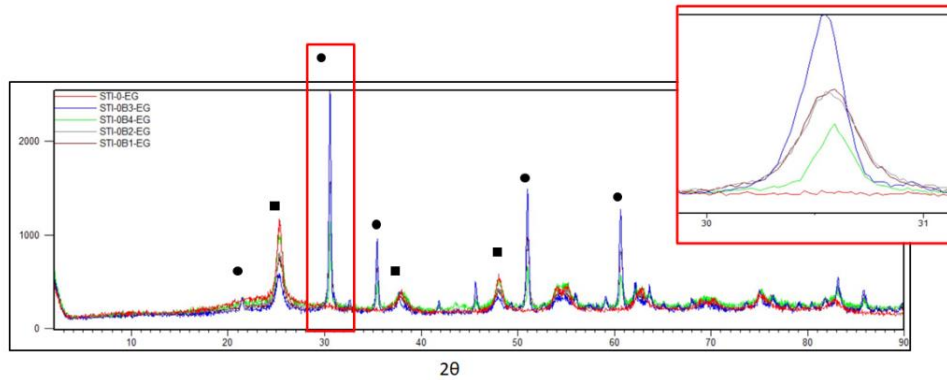


Figura 4.17. Difractogramas de rayos-X de los diferentes fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados mediante DES $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2. Símbolos en los patrones de difracción: ■ $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y ● In_2O_3 en su fase cristalina cúbica.

Respecto a los espectros de reflectancia difusa de los diferentes materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados con DES (vease **Figura 4.18**) se observa que los fotocatalizadores que contienen menos carga de indio (**STI-0-EG** y **STI-0B4-EG**) no desplazan el espectro de absorción de las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ hacia longitudes de onda mayores, mientras que las muestras con más contenido de In_2O_3 (**STI-0B1-EG** y **STI-0B3-EG**) desplazan el espectro hasta casi $\lambda = 450$ nm.

Esto se refleja en las bandas prohibidas calculadas mediante los diagramas de Tauc de los diferentes materiales (véase **Anexo, apartado C**). En la **Tabla 4.2** las bandas prohibidas de la mayoría de las muestras disminuyen respecto al valor determinado para $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ [$E_g(\text{ST-A3}) = 3.31 \pm 0.01$ eV y $E_g(\text{ST-A3a}) = 3.30 \pm 0.01$ eV], sin embargo, para las muestras **STI-0-EG** y **STI-0B4-EG** se observa un E_g igual al de partida. Además, al comparar los materiales **STI-0-EG**, **STI-0B3-EG** y **STI-0B4-EG** preparados con DES con sus análogos preparados con agua (**STI-0**, **STI-0B3** y **STI-0B4**), aparece un aumento en el valor de E_g debido a que los primeros presentan una menor carga de indio.

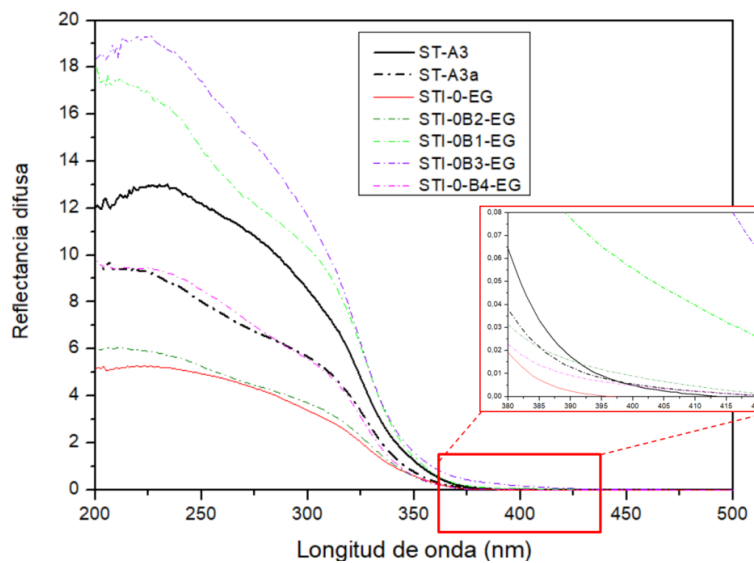


Figura 4.18. Espectros de absorción de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados mediante DES $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 junto a los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Los resultados obtenidos por ICP (vease [Tabla 4.2](#) para consultar los resultados y sección de [Anexo, apartado B](#) para ver los cálculos asociados) respaldan lo comentado y destacan el papel crucial de los aniones OH^- en la síntesis de los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$. Por un lado, se confirma que los materiales preparados en medio acuoso presentan una mayor cantidad de In_2O_3 en comparación con sus análogos sintetizados con DES. Además, la muestra **STI-0-EG** y **STI-OB4-EG**, muestran las relaciones de $g(\text{TiO}_2)/g(\text{SiO}_2)$ más elevadas, al haberse sintetizado con la menor cantidad de moles de H_2O , en el caso de **STI-0-EG**, y de NH_4OH en el caso de **STI-OB4-EG**.

Respecto a las áreas superficiales específicas, a diferencia de las muestras preparadas en agua, la muestra **STI-0-EG** es la única en la que se observa una disminución en la superficie específica en comparación con el fotocatalizador inicial (**ST-A3** presenta una superficie de $34.61 \pm 0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ y se espera un valor similar para el **ST-A3a**). Esto se debe a que los cristales de In_2O_3 , al no haberse inmovilizado sobre las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, no cubren los centros activos del TiO_2 . Como resultado, la superficie específica total de la muestra corresponde a la suma independiente de las superficies específicas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ y de los cristales de In_2O_3 .

Así pues, el uso de disolventes DES no mejoró el control morfológico de los materiales. De hecho, los resultados sugieren que su empleo llegó incluso a perjudicar la inmovilización de In_2O_3 sobre las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. No obstante, es necesario evaluar la actividad fotocatalítica de estos materiales para conocer si su uso ofrece alguna ventaja sobre los catalizadores sintetizados en agua.

En la [Tabla 4.2](#) se resumen los resultados de caracterización determinados para todos los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados.

Tabla 4.2. Principales características fisicoquímicas de los materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizados en medio acuoso (en color rojo) y con el uso de DES (en color morado). El tamaño de cristal se mide por XRD. El error asociado a E_g se determina por propagación de errores.

Muestra	Tamaño cristal In_2O_3 (nm)	E_g (eV)	$g(\text{TiO}_2)/g(\text{In}_2\text{O}_3)$	A_{BET} (m^2/g)
STI-0 ^a	11.6	3.26 ± 0.02	1.20	33.94 ± 0.18
STI-0A1 ^a	26.8	3.22 ± 0.02	0.48	29.03 ± 0.16
STI-0A2 ^a	9.6	3.22 ± 0.01	1.39	32.14 ± 0.21
STI-OB3 ^b	21.9	3.25 ± 0.01	0.55	35.58 ± 0.12
STI-OB4 ^b	1.7	3.24 ± 0.01	2.11	48.44 ± 0.18
STI-0C ^b	15.4	3.24 ± 0.01	0.79	33.97 ± 0.06
STI-0-EG ^a	-	3.31 ± 0.01	6.57	32.07 ± 0.06
STI-OB1-EG ^b	24.0	3.25 ± 0.01	0.64	37.18 ± 0.11
STI-OB2-EG ^b	24.3	3.22 ± 0.02	0.64	36.70 ± 0.12
STI-OB3-EG ^b	36.6	3.24 ± 0.01	0.61	45.48 ± 0.18
STI-OB4-EG ^b	38.0	3.30 ± 0.01	2.25	37.77 ± 0.14

^a Materiales sintetizados a partir de la muestra **ST-A3**.

^b Materiales sintetizados a partir de la muestra **ST-A3a**.

4.6. Actividad fotocatalítica

No se evaluó la actividad fotocatalítica de todos los fotocatalizadores, sino únicamente de los que presentaban un mayor potencial morfológico. Para ello, partiendo de la hipótesis de que el In_2O_3 mejora la actividad de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, se seleccionaron las muestras con una mayor cantidad de In_2O_3 distribuido homogéneamente en la superficie del soporte. Así, se seleccionaron las muestras **STI-0**, **STI-0A1** y **STI-0B3** de los materiales preparados con agua, y la muestra **STI-0-EG** para analizar el efecto del DES en la actividad catalítica de la muestra. Como control, también se midieron los catalizadores de partida **ST-A3** y **ST-A3a**, así como la muestra de In_2O_3 **IN-MP**.

Antes de presentar los estudios de degradación del contaminante BTA (1H-benzotriazol) realizado para cada material, se midió su fluorescencia como reflejo de la tasa de recombinación experimentada en cada uno de los casos.

4.6.1 Fluorescencia

Se realizaron espectros de emisión con algunos de los materiales obtenidos usando $\lambda_{\text{excitación}}=365$ nm con el propósito de obtener una información clara sobre el efecto del In_2O_3 en la recombinación del par e^-h^+ de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Sin embargo los resultados que se obtuvieron no aportaban ninguna información relevante para la comprensión de los procesos recombinativos de los materiales. Aunque en la **Figura 4.19** se observa un aumento en la emisión de fluorescencia con la adición del In_2O_3 , lo que podría sugerir un efecto negativo del semiconductor sobre la velocidad de recombinación del par e^-h^+ en el fotocatalizador final, se debe considerar que el In_2O_3 tiene una fluorescencia intrínseca muy alta (ver señal de **IN-MP** en la **Figura 4.19**). Por este motivo, el aumento en la fluorescencia total de los fotocatalizadores podría deberse simplemente a la alta fluorescencia intrínseca del In_2O_3 y no al aumento de la velocidad de recombinación.

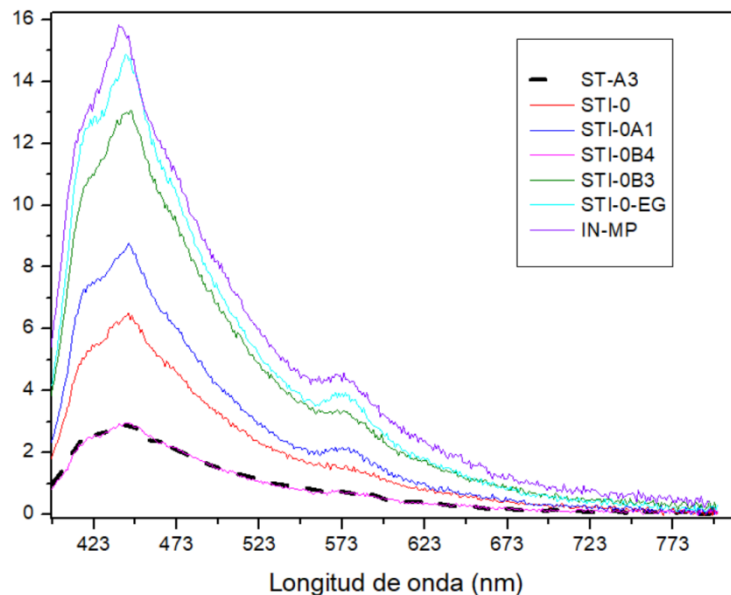


Figura 4.19. Espectros de emisión de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ determinados a $\lambda_{\text{excitación}}=365$ nm, con los respectivos controles (material de partida **ST-A3** y cristales de In_2O_3 **IN-MP**).

4.6.2 Fotodegradación de BTA monitorizada por HPLC

En la **Figura 4.20** se presentan los resultados de la degradación del contaminante emergente benzotriazol (BTA) monitorizados por HPLC para los fotocatalizadores previamente discutidos. En ausencia de irradiación se puede observar en la mayoría de los casos una bajada en el porcentaje de BTA de la disolución que se debe a la adsorción del propio contaminante en el catalizador. A partir de este punto, comenzada la irradiación, ocurre la rápida degradación del BTA que alcanza una degradación del 100% en un máximo de 2 horas.

En cualquier caso, los resultados indican que la alta capacidad de degradación se debe principalmente a los materiales de partida (**ST-A3** y **ST-A3a**) que exhiben una mayor actividad fotocatalítica que los catalizadores con In_2O_3 . A pesar de ello, la muestra **STI-0-EG** sí presenta una ligera mejora con una degradación del BTA más pronunciada en el rango de 25-45 minutos respecto al material **ST-A3**. Sin embargo, esta muestra contiene una carga muy baja de In_2O_3 , por lo que tal vez pueda deberse a otros aspectos relacionados con el uso del disolvente DES.

El análisis por HPLC revela la eliminación del BTA de la disolución de partida, pero no verifica la ausencia de productos de degradación en el proceso, que puedan ser incluso más tóxicos. La aparición de nuevas señales más polares en el HPLC puede reflejar la formación de subproductos; sin embargo, en ocasiones pueden ser difíciles de detectar o las condiciones de análisis pueden no ser adecuadas para la visualización de un compuesto específico. En el presente trabajo, aunque la mayoría de cromatogramas resultaron ser muy claros y no presentaron picos adicionales, se pudieron observar la aparición de pequeños hombros en algunos de los casos que pueden deberse a bajas concentraciones de algún producto de degradación (**véase Anexo, apartado D**). Para poder asegurar este hecho, y comprobar si el BTA consigue mineralizarse por completo en el tiempo que dura la irradiación, se midió el carbono orgánico total de la disolución (TOC).

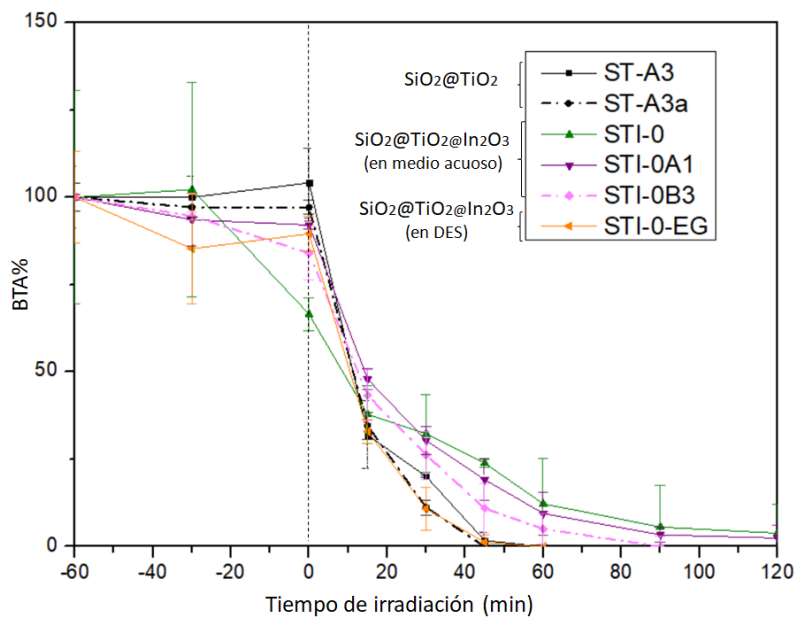


Figura 4.20. Fotodegradación de BTA (10^{-4} M) irradiando con lámparas UVA λ_{em} (max) ca. 365 nm en presencia de los fotocatalizadores (1 mg/mL).

4.6.3 Fotodegradación de BTA monitorizada por TOC

Los resultados de degradación del benzotriazol medidos por TOC se muestran en la **Figura 4.21**. Los materiales de partida $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (**ST-A3** y **ST-A3a**), mostraron una reducción significativa del TOC en la disolución, con una disminución de aproximadamente la mitad en alrededor de 40 minutos. Esto sugiere la mineralización del BTA y la formación de radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ en el proceso de degradación. Al generarse estos radicales tan reactivos, atacan de forma no selectiva los enlaces C-N y C-C de las moléculas de BTA y provocan su oxidación y posterior ruptura, llevando a la eliminación total del producto y la generación únicamente de subproductos inorgánicos como el CO_2 y el H_2O . Este comportamiento es consistente con lo esperado, pues el TiO_2 es bien conocido por su capacidad para generar estos radicales bajo luz UV.

El principal interés de estos ensayos radica en conocer que aportan los cristales de In_2O_3 en la superficie de las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Lo que se pretendía era favorecer la formación de radicales hidroxilo para el desarrollo de tecnologías de degradación de contaminantes lo más eficientes y sostenibles posible. Sin embargo, los fotocatalizadores $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ presentan una disminución del TOC más lenta y menos pronunciada en comparación con las muestras de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (**ST-A3** y **ST-A3a**).

Aunque la presencia de In_2O_3 favorece los aspectos cinéticos de la reacción al mejorar el transporte de electrones y reducir la recombinación electrónica mediante la heterounión $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, desfavorece sin embargo los aspectos termodinámicos. Esto se debe a que su banda de valencia tiene una posición energética poco favorable para la formación de radicales hidroxilo. Para que estos radicales se generen eficazmente, la banda de valencia debe ser más positiva que $E^\circ(\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}) = +2.27 \text{ eV vs NHE}$; sin embargo, como se muestra en la **Figura 1.4** del **apartado 1.4**, según se describe en la bibliografía³⁹, la banda de valencia del In_2O_3 se encuentra cerca de este límite., lo que podría generar un equilibrio en el sistema. En este escenario, los electrones cedidos al semiconductor para la generación de los radicales hidroxilo, podrían retornar a las especies originales, reduciendo la eficiencia en la generación de $\text{OH}\cdot$ y, por ende, afectando negativamente la degradación del 1H-benzotriazol.

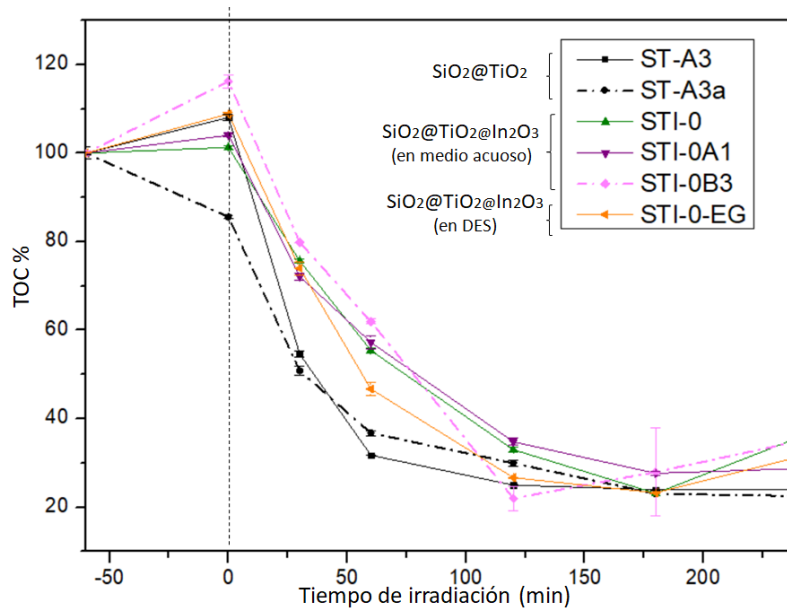


Figura 4.21. Valores TOC de la fotodegradación de BTA (10^{-4} M) irradiando con lámparas de λ_{em} (max) ca. 365 nm en presencia de los fotocatalizadores (1 mg/mL).

Hay que remarcar que las expectativas teóricas al inicio del trabajo indicaban que, dada la posición energética de su banda de valencia, el In_2O_3 podría no ser capaz de generar radicales hidroxilo. Aun así, se procedió a evaluar su comportamiento en materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ debido a que existen precedentes de otros semiconductores, cuyas bandas se encuentran en el umbral de formación de especies ROS pero que sí son capaces de generarlos. Es el caso del WO_3 , cuyo potencial de banda de conducción está en el límite para la formación de radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). En un artículo previamente publicado en este equipo de investigación⁸⁵, se muestra que el WO_3 soportado $\text{SiO}_2@$ WO_3 puede efectivamente generar radicales superóxido, lo que sugiere que un comportamiento similar podría haber sido posible para el In_2O_3 .

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de fin de máster, se ha abordado la síntesis de nuevos materiales de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$. Previamente a este proceso, se han optimizado las esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ajustando diferentes parámetros hasta conseguir una síntesis más sencilla y fácil de controlar. Se ha conseguido que la reacción funcione a temperatura ambiente y se ha sustituido el flujo de aire húmedo por agua. Posteriormente, sobre estas esferas optimizadas, se han inmovilizado en medio acuoso cristales de In_2O_3 , variando tres parámetros de síntesis: moles de InCl_3 y moles de NH_4OH por gramo de esferas y la relación entre ambos. Esto ha permitido obtener diferentes materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$, cuya morfología ha sido caracterizada en busca de un recubrimiento mayor y más homogéneo de In_2O_3 por la superficie. Se ha visto que las variaciones en los parámetros de síntesis como la cantidad de reactivo de InCl_3 o de amoníaco influyen en la cantidad de In_2O_3 depositado y en el tamaño de los cristales. Con ello se han conseguido materiales con buenas distribuciones del semiconductor.

En cuanto al uso de disolventes eutécticos profundos (DES) para la preparación de los materiales $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$, en algunos casos no se ha logrado inmovilizar adecuadamente los cristales de In_2O_3 . En comparación con los catalizadores sintetizados en medio acuoso, el uso de DES ha dificultado el recubrimiento de las esferas, resultando en una menor cantidad de In_2O_3 adherido. No obstante, colateralmente se ha visto que se pueden hacer síntesis de cristales de In_2O_3 con estos disolventes e incluso obtener tamaños de cristal diferentes.

En los ensayos de actividad fotocatalítica, se ha observado que la incorporación de In_2O_3 en las esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ no mejora la eficiencia de degradación del contaminante 1H-benzotriazol. Si bien la formación de la heterounión $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ podría favorecer la separación de cargas al impedir la recombinación del par e^-h^+ , la presencia de In_2O_3 podría a su vez limitar la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), lo que resultaría en una disminución de las propiedades fotocatalíticas del material.

En base a los resultados de actividad obtenidos en este estudio, se sugiere que futuras investigaciones se enfoquen en evaluar el desempeño de los nuevos fotocatalizadores en la producción de hidrógeno verde. Este campo tiene un alto impacto ambiental, ya que facilita la generación de energía limpia y contribuye a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, por lo que es de gran interés explorar este campo.

6. AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo me ha permitido profundizar en el ámbito de la fotoquímica, descubriendo su potencial como herramienta para promover mejoras medioambientales desde la química, un propósito que me llevó desde Bilbao a la UPV.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores, Marisa y Paco, quienes han despertado mi interés en esta rama de la química y me han proporcionado una gran libertad en el laboratorio con la que he podido desarrollar una amplia independencia en mi investigación.

Asimismo, agradezco al profesor Grzegorz Boczkaj de la Universidad Tecnológica de Gdansk, Polonia, por compartir sus valiosos conocimientos sobre el uso de disolventes eutécticos profundos (DES) y por su atención meticulosa a las dudas planteadas.

Un especial agradecimiento a mis compañeros del laboratorio, cuya paciencia y apoyo incondicional han sido fundamentales en todos los aspectos de este estudio, tanto personales como académicos. Gracias por el ambiente tan sano que sois capaces de crear y por hacerme sentir a diario como en casa.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud a mi familia, que, a pesar de la distancia desde Bilbao, ha sido mi mayor fuente de apoyo.

También agradezco a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) por ofrecerme la oportunidad de disfrutar de una beca, que ha sido esencial para el desarrollo de este trabajo.

7. REFERENCIAS

- (1) Gleick, P. Water Use. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 2003, 28, 275–314.
- (2) Naciones Unidas. Desafíos Globales. Agua. Naciones Unidas. <https://www.un.org/es/global-issues/water> (acceso Sept 02, 2024).
- (3) Michaela I. Stefan. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: fundamentals and applications*; IWA Publishing: London, 2018; pp 686.
- (4) Spellman, F. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*; CRC Press: Boca Raton, 2014; pp 873.
- (5) Sánchez, M.; Cortés, U.; Béjar, J.; Gracia, J. D.; Lafuente, J.; Poch, M. Concept Formation in WWTP by Means of Classification Techniques: A Compared Study. *Appl. Intell.* 1997, 7, 147–
- (6) Tchobanoglous, G.; Burton, F.; Stensel, H. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*; McGraw-Hill: Boston, 2003; pp 1819.
- (7) Rojas R. *Gestión Integral de Tratamiento de Aguas Residuales*. En *CEPIS/OPS-OMS: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias de Ambiente*, 2002.
- (8) Robbins, D.; Ligon, G. *How to Design Wastewater Systems for Local Conditions in Developing Countries*; IWA Publishing: London, 2014; pp 130.
- (9) Volschan, I.; De Almeida, R.; Cammarota, M. A Review of Sludge Pretreatment Methods and Co-Digestion to Boost Biogas Production and Energy Self-Sufficiency in Wastewater Treatment Plants. *J. Water Process Eng.* 2021, 40, 101857.
- (10) Huang, J.; Hardie, M. Water reclamation by physicochemical treatment of wastewater. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 1971, 7, 148–161.
- (11) Shanmugam, K.; Gadhamshetty, V.; Tysklind, M.; Bhattacharyya, D.; Upadhyayula, V. Sustainable Performance Assessment Framework for Circular Management of Municipal Wastewater Treatment Plants. *J. Clean. Prod.* 2022, 339, 130657.
- (12) Directiva 91/271/CEE del Consejo. *Relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas*; 21 de mayo de 1991; Diario Oficial de las Comunidades Europeas L 135, 30 de mayo de 1991, pp 40-52.
- (13) Wang, L.; Hu, H.; Wang, C. Effect of Ammonia Nitrogen and Dissolved Organic Matter Fractions on the Genotoxicity of Wastewater Effluent during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 160–165.
- (14) Morin-Crini, N.; Lichtfouse, E.; Fourmentin, M.; Ribeiro, A. R. L.; Noutsopoulos, C.; Mapelli, F.; Fenyvesi, É.; Vieira, M.; Picos-Corrales, L.; Moreno-Piraján, J.; Giraldo, L.; Sohajda, T.; Huq, M.; Soltan, J.; Torri, G.; Magureanu, M.; Bradu, C.; Crini, G. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Using Advanced Treatments. A Review. *Environ. Chem. Lett.* 2022, 20, 1333–1375.
- (15) Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment. *Sci. Total Environ.* 2014, 473–474, 619–641.
- (16) Templeton, M.; Graham, N.; Voulvoulis, N. Emerging Chemical Contaminants in Water and Wastewater. *Philos. Trans. R. Soc. A.* 2009, 367, 3873–3875.
- (17) Holmes, A.; Moore, L.; Sundsfjord, A.; Steinbakk, M.; Regmi, S.; Karkey, A.; Guerin, P.; Piddock, L. Understanding the Mechanisms and Drivers of Antimicrobial Resistance. *The Lancet* 2016, 387, 176–187.
- (18) Laxminarayan, R.; Duse, A.; Wattal, C.; Zaidi, A.; Wertheim, H.; Sumpradit, N.; Vlieghe, E.; Hara, G.; Gould, I.; Goossens, H.; Greko, C.; So, A.; Bigdeli, M.; Tomson, G.; Woodhouse, W.; Ombaka, E.; Peralta, A.; Qamar, F.; Mir, F.; Kariuki, S.; Bhutta, Z.; Coates, A.; Bergstrom, R.; Wright, G.; Brown, E.; Cars, O. Antibiotic Resistance—the Need for Global Solutions. *Lancet Infect. Dis.* 2013, 13, 1057–1098.

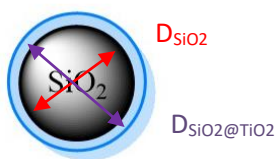
- (19) Rashed, M. *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*; InTech, 2013.
- (20) Alotaibi, M.; McKinley, A.; Patterson, B.; Reeder, A. Benzotriazoles in the Aquatic Environment: A Review of Their Occurrence, Toxicity, Degradation and Analysis. *Water. Air. Soil Pollut.* 2015, 226, 226.
- (21) Reemtsma, T.; Mieke, U.; Duennbier, U.; Jekel, M. Polar Pollutants in Municipal Wastewater and the Water Cycle: Occurrence and Removal of Benzotriazoles. *Water Res.* 2010, 44, 596–604.
- (22) Yin, W.; Shao, H.; Huo, Z.; Wang, S.; Zou, Q.; Xu, G. Degradation of Anticorrosive Agent Benzotriazole by Electron Beam Irradiation: Mechanisms, Degradation Pathway and Toxicological Analysis. *Chemosphere* 2022, 287, 132133.
- (23) Kiejza, D.; Karpińska, J.; Kotowska, U. Degradation of Benzotriazole UV Stabilizers in PAA/d-Electron Metal Ions Systems—Removal Kinetics, Products and Mechanism Evaluation. *Molecules* 2022, 27, 3349.
- (24) Titchou, F.; Zazou, H.; Afanga, H.; Gaayda, J.; Ait Akbour, R.; Nidheesh, P.; Hamdani, M. Removal of Organic Pollutants from Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Its Combination with Membrane Processes. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 2021, 169, 108631.
- (25) Oturan, M.; Aaron, J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2014, 44, 2577–2641.
- (26) Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 557–572.
- (27) Gagol, M.; Przyjazny, A.; Boczkaj, G. Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Cavitation – A Review. *Chem. Eng. J.* 2018, 338, 599–627.
- (28) Adityosulindro, S.; Barthe, L.; González-Labrada, K.; Jáuregui Haza, U.; Delmas, H.; Julcour, C. Sonolysis and Sono-Fenton Oxidation for Removal of Ibuprofen in (Waste)Water. *Ultrason. Sonochem.* 2017, 39, 889–896.
- (29) Arslan, H.; Gun, M.; Akarsu, C.; Bilici, Z.; Dizge, N. Treatment of Turnip Juice Wastewater by Electrocoagulation/Electroflotation and Electrooxidation with Aluminum, Iron, Boron-Doped Diamond, and Graphite Electrodes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023, 20, 53–62.
- (30) Mehrabani-Zeinabad, M.; Achari, G.; Langford, C. H. Degradation of Bisphenol S Using O₃ and/or H₂O₂ with UV in a Flow-Through Reactor. *J. Environ. Eng.* 2016, 142, 06016004.
- (31) Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R.; Wang, L.; Liu, H.; Liu, Y.; Ruan, R. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *J. Clean. Prod.* 2020, 268, 121725.
- (32) Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 1997, 108, 1–35.
- (33) Kumar, J.; Bansal, A. Photocatalysis by Nanoparticles of Titanium Dioxide for Drinking Water Purification: A Conceptual and State-of-Art Review. *Mater. Sci. Forum* 2013, 764, 130–150.
- (34) Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 417.
- (35) Su, R.; Zhu, Y.; Gao, B.; Li, Q. Progress on Mechanism and Efficacy of Heterogeneous Photocatalysis Coupled Oxidant Activation as an Advanced Oxidation Process for Water Decontamination. *Water Res.* 2024, 251, 121119.
- (36) Romero, N.; Nicewicz, D. Organic Photoredox Catalysis. *Chem. Rev.* 2016, 116, 10075–10166.
- (37) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000, 1, 1–21.
- (38) Zhang, L.; Zhang, J.; Yu, H.; Yu, J. Emerging S-Scheme Photocatalyst. *Adv. Mater.* 2022, 34,
- (39) Du, Q.; Ma, J.; Shao, X.; Wang, W.; Tian, G. Core-Shell Structured TiO₂@In₂O₃ for Highly Active Visible-Light Photocatalysis. *Chem. Phys. Lett.* 2019, 714, 208–212.

- (40) Wu, H.; Li, L.; Wang, S.; Zhu, N.; Li, Z.; Zhao, L.; Wang, Y. Recent Advances of Semiconductor Photocatalysis for Water Pollutant Treatment: Mechanisms, Materials and Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25,
- (41) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 2003, 48, 53–229.
- (42) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 2004, 32, 33–177.
- (43) Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69–96.
- (44) Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735–758.
- (45) Allen, N.; Mahdjoub, N.; Vishnyakov, V.; Kelly, P.; Kriek, R. The Effect of Crystalline Phase (Anatase, Brookite and Rutile) and Size on the Photocatalytic Activity of Calcined Polymorphic Titanium Dioxide (TiO₂). *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 150, 31–36.
- (46) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 2001, 293, 269–271.
- (47) Yu, J. Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.* 2002, 14, 3808–3816.
- (48) Lettieri, S.; Pavone, M.; Fioravanti, A.; Santamaria, L.; Maddalena, P. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials* 2021, 14, 1645.
- (49) Bhuvaneswari, S.; Seetha, M.; Chandrasekaran, J.; Marnadu, R.; Masuda, Y.; Aldossary, O.; Ubaidullah, M. Fabrication and Characterization of P-Si/n-In₂O₃ and p-Si/n-ITO Junction Diodes for Optoelectronic Device Applications. *Surf. Interfaces* 2021, 23, 100992.
- (50) Lionel, C.; Das, S.; Banik, D.; Koley, S. Theoretical Study on Optoelectronic Properties of Layered In₂O₃ and Ga₂O₃. *Phys. Scr.* 2024, 99, 045936.
- (51) Li, W.; Yan, X.; Zou, X.; Liu, L.; Wang, S.; Wei, Y.; Yang, X.; Hu, L.; Feng, Y.; Yi, W. α-In₂O₃ Monolayer: A Promising Material as Field-Effect Phototransistor and out-of-Plane Piezoelectric Device. *Appl. Surf. Sci.* 2023, 614, 156198.
- (52) Koida, T. Amorphous and Crystalline In₂O₃ -Based Transparent Conducting Films for Photovoltaics: In₂O₃ -Based Transparent Conducting Films for Photovoltaics. *Phys. Status Solidi A.* 2017, 214, 1600464.
- (53) Dong, J.; Jia, J.; Cao, B.; Lin, J.; Fan, L.; Lan, Z.; Wu, J. Enhanced Performance of TiO₂-Based Planar Perovskite Solar Cells by In₂O₃ Interfacial Modification Layer. *Org. Electron.* 2019, 75, 105426.
- (54) Park, S.; Kim, S.; Sun, G.; Lee, C. Synthesis, Structure, and Ethanol Gas Sensing Properties of In₂O₃ Nanorods Decorated with Bi₂O₃ Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 8138–8146.
- (55) Romanovskaya, V.; Ivanovskaya, M.; Bogdanov, P. A Study of Sensing Properties of Pt- and Au-Loaded In₂O₃ Ceramics. *Sens. Actuators B Chem.* 1999, 56, 31–36.
- (56) Qin, Z.; Liu, Y.; Chen, W.; Ai, P.; Wu, Y.; Li, S.; Yu, D. Highly Sensitive Alcohol Sensor Based on a Single Er-Doped In₂O₃ Nanoribbon. *Chem. Phys. Lett.* 2016, 646, 12–17.
- (57) Friedmann, D.; Caruso, R. Indium Oxides and Related Indium-based Photocatalysts for Water Treatment: Materials Studied, Photocatalytic Performance, and Special Highlights. *Sol. RRL* 2021, 5, 2100086.
- (58) Peng, L.; Xiao, Y.; Wang, X.; Feng, D.; Yu, H.; Dong, X. Realization of Visible Light Photocatalysis by Wide Band Gap Pure SnO₂ and Study of In₂O₃ Sensitization Porous SnO₂ Photolysis Catalyst. *ChemistrySelect* 2019, 4, 8460–8469.
- (59) Cao, S.; Liu, X.; Yuan, Y.; Zhang, Z.; Liao, Y.; Fang, J.; Loo, S.; Sum, T.; Xue, C. Solar-to-Fuels Conversion over In₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid Photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 147, 940–946.

- (60) Shen, C.; Meng, X.; Zou, R.; Sun, K.; Wu, Q.; Pan, Y.; Liu, C. Boosted Sacrificial-Agent-Free Selective Photoreduction of CO₂ to CH₃ OH by Rhenium Atomically Dispersed on Indium Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, *63*, 202402369.
- (61) Li, X.; Fang, C.; Huang, L.; Yu, J. Enhanced Carbon Dioxide Adsorption and Carrier Separation over Amine Functionalized Zirconium Metal Organic Framework/Gold/Indium Oxide for Boosting Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *J. Colloid Interface Sci.* 2024, *655*, 485–492.
- (62) Li, Z.; Zhang, P.; Li, J.; Shao, T.; Jin, L. Synthesis of In₂O₃-Graphene Composites and Their Photocatalytic Performance towards Perfluorooctanoic Acid Decomposition. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2013, *271*, 111–116.
- (63) Alaizeri, Z.; Alhadlaq, H.; Aldawood, S.; Akhtar, M.; Aziz, A.; Ahamed, M. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Anticancer Response of In₂O₃/RGO Nanocomposites Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Process. *Molecules* 2023, *28*, 5153.
- (64) Li, X.; Zhang, P.; Jin, L.; Shao, T.; Li, Z.; Cao, J. Efficient Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Indium Oxide and Its Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 2012, *46*, 5528–5534.
- (65) Xian, T.; Li, H.; Sun, X.; Huo, Y.; Di, L.; Sun, C.; Yang, H. S-Scheme In₂O₃ Nanoparticle/BiOBr Nanoplate Heterojunctions for Improved Photocatalytic Dye Degradation and Cr(VI) Reduction. *ACS Appl. Nano Mater.* 2022, *5*, 15260–15271.
- (66) Chang, P.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhu, Y. Current Trends on In₂O₃ Based Heterojunction Photocatalytic Systems in Photocatalytic Application. *Chem. Eng. J.* 2022, *450*, 137804.
- (67) Jothibas, M.; Manoharan, C.; Johnson, S.; Praveen, P. Study on Structural and Optical Behaviors of In₂O₃ Nanocrystals as Potential Candidate for Optoelectronic Devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015, *26*, 9600–9606.
- (68) Di, T.; Xu, Q.; Ho, W.; Tang, H.; Xiang, Q.; Yu, J. Review on Metal Sulphide-based Z-scheme Photocatalysts. *ChemCatChem* 2019, *11*, 1394–1411.
- (69) Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* 2017, *29*, 1601694.
- (70) Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* 2020, *6*, 1543–1559.
- (71) Devi, P.; Singh, J. Visible Light Induced Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄ on In₂O₃-rGO Nanocomposites. *J. CO₂ Util.* 2021, *43*, 101376.
- (72) Sun, Y.; Zhu, Q.; Bai, B.; Li, Y.; He, C. Novel All-Solid-State Z-Scheme SnO₂/Pt/In₂O₃ Photocatalyst with Boosted Photocatalytic Performance on Water Splitting and 2,4-Dichlorophenol Degradation under Visible Light. *Chem. Eng. J.* 2020, *390*, 124518.
- (73) Achkar, T.; Greige-Gerges, H.; Fourmentin, S. Basics and Properties of Deep Eutectic Solvents: A Review. *Environ. Chem. Lett.* 2021, *19*, 3397–3408.
- (74) Arriaga, S.; Aizpuru, A. *Advances in Chemical Engineering*; Elsevier, 2019; pp 299–348.
- (75) Hansen, B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B.; Gurkan, B.; Maginn, E.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T.; Baker, G.; Tuckerman, M.; Savinell, R.; Sangoro, J. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 2021, *121*, 1232–1285.
- (76) Marcus, Y. *The Variety of Deep Eutectic Solvents*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp 13–44.
- (77) Sheikh, A.; Cichocki, Ł.; Atamaleki, A.; Hashemi, M.; Lutze, H.; Imran, M.; Kong, L.; Wang, C.; Boczkaj, G. Catalysts for Advanced Oxidation Processes: Deep Eutectic Solvents-Assisted Synthesis – A Review. *Water Resour. Ind.* 2024, *31*, 100251.
- (78) Habib, A.; Khan, M.; Zubair, M.; Hasan, I. Ni-Doped In₂O₃ Nanoparticles and Their Composite with rGO for Efficient Degradation of Organic Pollutants in Wastewater under Visible Light Irradiation. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, *24*, 7950.

- (79) Chen, Y.; Pu, Y.; Hsu, Y. Interfacial Charge Carrier Dynamics of the Three-Component In_2O_3 – TiO_2 –Pt Heterojunction System. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116*, 2967–2975.
- (80) Stöber, W.; Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 62–69.
- (81) Ferreira-Neto, E.; Ullah, S.; Simões, M.; Perissinotto, A.; De Vicente, F.; Noeske, P.; Ribeiro, S. Solvent-Controlled Deposition of Titania on Silica Spheres for the Preparation of SiO_2 @ TiO_2 Core@shell Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2019, *570*, 293–305.
- (82) Gurlo, A.; Ivanovskaya, M.; Barsan, N.; Weimar, U. Corundum-Type Indium (III) Oxide: Formation under Ambient Conditions in Fe_2O_3 – In_2O_3 System. *Inorg. Chem. Commun.* 2003, *6*, 569–572.
- (83) Cabezuelo, O.; Ponce-Gonzalez, L.; Marin, M.; Bosca, F. A Highly Efficient Supported TiO_2 Photocatalyst for Wastewater Remediation in Continuous Flow. *Appl. Mater. Today* 2023, *35*, 101947.
- (84) Haffer, S.; Waitz, T.; Tiemann, M. Mesoporous In_2O_3 with Regular Morphology by Nanocasting: A Simple Relation between Defined Particle Shape and Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* 2010, *114*, 2075–2081.
- (85) Diego-Lopez, A.; Cabezuelo, O.; Vidal-Moya, A.; Marin, M. L.; Bosca, F. Synthesis and Mechanistic Insights of SiO_2 @ WO_3 @ Fe_3O_4 as a Novel Supported Photocatalyst for Wastewater Remediation under Visible Light. *Appl. Mater. Today* 2023, *33*, 101879.
- (86) Cabezuelo, O.; Diego-Lopez, A.; Atienzar, P.; Luisa Marin, M.; Bosca, F. Optimizing the Use of Light in Supported TiO_2 Photocatalysts: Relevance of the Shell Thickness. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2023, *444*, 114917.
- (87) Mohamed, A. L.; Hassabo, A. G. Core–Shell Titanium@silica Nanoparticles Impregnating in Poly (Itaconic Acid)/Poly (N-Isopropylacrylamide) Microgel for Multifunctional Cellulosic Fabrics. *J. Polym. Res.* 2022, *29*, 68.
- (88) Alcanfor, A. A. C.; Dos Santos, L. P. M.; Dias, D. F.; Correia, A. N.; De Lima-Neto, P. Electrodeposition of Indium on Copper from Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Ethylene Glycol. *Electrochim. Acta.* 2017, *235*, 553–560.
- (89) Zürner, P.; Frisch, G. Leaching and Selective Extraction of Indium and Tin from Zinc Flue Dust Using an Oxalic Acid-Based Deep Eutectic Solvent. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, *7*, 5300–5308.
- (90) Jin, X.; Liu, G.; Jin, B.; Rao, L.; Cao, K.; Huang, Z.; Chen, F.; Huang, Q. Separation of Indium and Tin from ITO Powders with Short-Chain Dicarboxylic Acid–ChCl Deep Eutectic Solvents: Indium Tin Leaching and Splitting Mechanism. *Process Saf. Environ. Prot.* 2024, *185*, 1268–1276.
- (91) Almeida, R. O.; Maloney, T. C.; Gamelas, J. A. F. Production of Functionalized Nanocelluloses from Different Sources Using Deep Eutectic Solvents and Their Applications. *Ind. Crops Prod.* 2023, *199*, 116583.
- (92) Farrauto, R. J.; Hobson, M. C. Catalyst Characterization. En *Encyclopedia of Physical Science and Technology*; Elsevier: Amsterdam, 2003; pp 501–526.
- (93) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, *9*, 6814–6817.
- (94) Zimmermann, J.; Zeug, A.; Röder, B. A Generalization of the Jablonski Diagram to Account for Polarization and Anisotropy Effects in Time-Resolved Experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, *5*, 2964–2969.

ANEXOS

A. Cálculo del volumen de TTIP_{teórico}:

A partir del diámetro conocido de las esferas SiO₂ y el teórico esperado de SiO₂@TiO₂ se calculan los volúmenes de TiO₂, SiO₂ y SiO₂@TiO₂:

$$V_{TiO_2} = V_{SiO_2@TiO_2} - V_{SiO_2} \quad \text{donde} \quad V_{esfera} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_{esfera}}{2}\right)^3$$

Se calculan los moles de TiO₂ que hay por cada esfera SiO₂:

$$moles_{TiO_2/esferaSiO_2} = \frac{(V_{TiO_2} \times d_{TiO_2} (3.9 \text{ g cm}^{-3}))}{P \cdot M_{(TiO_2)} (79.86 \text{ g mol}^{-1})}$$

Se calcula el número de esferas que hay a partir de los gramos de esferas que se ha añadido en la síntesis y su densidad:

$$Numero \ de \ esferas \ SiO_2 = \frac{V_{m_{SiO_2}}}{V_{SiO_2}} \quad \text{donde} \quad V_{m_{SiO_2}} = \frac{m_{SiO_2}}{d_{SiO_2} (2.6 \text{ g cm}^{-3})}$$

Se calculan los moles totales de TiO₂ que necesitamos para recubrir todas las esferas y a partir de ello el volumen de TTIP necesario para sintetizar esos moles de TiO₂:

$$moles_{TiO_2} = m_{TiO_2/esferaSiO_2} \times numero \ esferas \ SiO_2$$

$$V_{TTIP} = moles \ TiO_2 \times \frac{1 \text{ mol TTIP}}{1 \text{ mol TiO}_2} \times \frac{P \cdot M_{TTIP} 284.2 \text{ g mol}^{-1}}{d_{TTIP} (0.94 \text{ g cm}^{-1})}$$

B. Instrumentación:

B.1 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Mediante un haz de electrones que incide sobre la muestra, atravesándola hasta el detector, la microscopía de transmisión electrónica (TEM) permite obtener imágenes de los materiales de resoluciones mucho mayores ($\approx 1 \text{ \AA}$) a los microscopios ópticos ($0,2\text{-}0,3 \text{ \mu m}$). Se trata por ello de la técnica principal aplicada en el presente trabajo, pues permite observar el nivel de recubrimiento y la inmovilización del TiO_2 y el In_2O_3 sobre las esferas de SiO_2 en las diferentes muestras. El equipo empleado se trata de un microscopio de 120 kV, modelo JEOL, JEM-1400 Flash.

El análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) permite también realizar un análisis elemental de los componentes de la muestra. En este caso, la energía incidente arranca electrones de las capas más internas del material y genera huecos que son ocupados por otros electrones más externos. El exceso de energía se libera mediante fotones, emitiendo una radiación característica de cada elemento. El equipo utilizado en este caso fue un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de 200 kV (JEOL, JEM 2100F). Con él, se realizaron mapeos con los que observar la presencia y distribución del titanio y el indio en la superficie del soporte, y también se llevaron a cabo espectros puntuales para ver la composición de un punto específico de la muestra.

B.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X permiten estudiar los materiales cristalinos cuya estructura está formada por átomos ordenados en capas, a las que se les denomina planos cristalinos. Cuando esta radiación incide sobre la muestra, parte de la energía es dispersada de forma elástica (sin pérdida de energía) en estos planos generando una onda de radiación. En ocasiones, estas ondas pueden interaccionan de forma coherente, siguiendo la ley de Brag (**Ecuación B.1**). En estos casos se puede analizar su intensidad para generar un patrón de difracción en forma de gráfico. Estos gráficos permiten obtener información sobre la distancia entre los planos (d) y son característicos de cada estructura cristalina. De esta forma, se puede identificar el material y determinar el tamaño de sus cristales. Este último dato (τ) se calcula mediante la ecuación de Scherrer⁹² (**Ecuación B.2**), en función del ángulo de Bragg del pico más intenso (θ), la longitud de onda de los rayos X (λ), la anchura media del pico a la mitad de la intensidad máxima (β) y una constante de valor $k=0,91$. Empleando un equipo Malvern Panalytical-Cubix XR, se determinaron a lo largo del trabajo los tamaños de cristal del TiO_2 y del In_2O_3 .

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{B.1})$$

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \text{cos}\theta} \quad (\text{B.2})$$

B.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRF)

La espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRF) favorece el análisis de superficies rugosas y poco brillantes como los catalizadores a sintetizar. Esta técnica mide la reflexión total de la radiación incidente sobre la muestra, capturando tanto la componente especular (donde el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión), como la componente difusa. Esta última es especialmente útil,

porque la radiación es absorbida temporalmente por la muestra y más tarde es reemitida hacia el detector, proporcionando más información sobre los catalizadores.

De esta forma, utilizando un espectrofotómetro de reflectancia difusa (Agilent Technologies-Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer) y mediante la función de Kubelka-Munk se grafica el espectro de absorción de los diferentes materiales. A partir de los mismos, se realiza el diagrama de Tauc (Ecuación B.3) para una banda prohibida de transición indirecta ($n = 1/2$). Del punto de corte con el eje x obtenido de su ajuste lineal se estima la banda prohibida (E_g) de cada fotocatalizador⁹³.

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (\text{B.3})$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y B es una constante.

B.4 Área

La isoterma de adsorción permite conocer el área superficial de los materiales, cuyo valor es esencial para la actividad fotocatalítica de los mismos. Para calcular su valor, se usa la isoterma de adsorción basada en el modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET), que describe la relación entre la cantidad de gas adsorbido y su presión relativa a una temperatura constante. Experimentalmente, se introduce un gas (en nuestro caso N_2) a temperaturas criogénicas, y con vacío, sobre la muestra y se estudia la cantidad de gas adsorbido a diferentes presiones relativas. El equipo utilizado es un equipo Micromeritics-ASAP 2420.

B.5 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) es una técnica ampliamente utilizada para la detección y cuantificación precisa de elementos en una muestra. En este proceso, la muestra líquida se nebuliza, transformándose en un aerosol que se introduce en un plasma de argón a alta temperatura, donde los átomos de la muestra se ionizan y excitan. Al regresar a su estado fundamental, los átomos emiten radiación en longitudes de onda características de cada elemento. Esta radiación es detectada y su intensidad es proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra, lo que permite su cuantificación. Es una técnica conocida por su alta precisión y exactitud, por lo que será utilizada en el trabajo para conocer los porcentajes de Ti e In de cada muestra y calcular la relación TiO_2/In_2O_3 (se sigue la Ecuación 4.4) para cada material.

$$\frac{g(TiO_2)}{g(In_2O_3)} = \frac{\%In \cdot \frac{PM(In_2O_3)}{PA(In)}}{\%Ti \cdot \frac{PM(TiO_2)}{PA(Ti)}} \quad (\text{4.4})$$

B.6 Emisión de fluorescencia

Cuando un material absorbe radiación, los electrones se excitan desde el estado fundamental (S_0) a un estado excitado (S_1) (véase Figura B.1). Desde este punto, el electrón puede seguir varias vías de relajación: puede relajarse a través de procesos no radiantes, como la transferencia de energía a otros electrones o vibraciones; puede pasar al estado excitado triplete (T_1) y relajarse posteriormente a través de un proceso radiante llamado fosforescencia; o puede regresar

directamente al estado fundamental, emitiendo luz, lo que se conoce como fluorescencia. Estos procesos son competitivos entre sí y predomina en cada caso el más rápido.

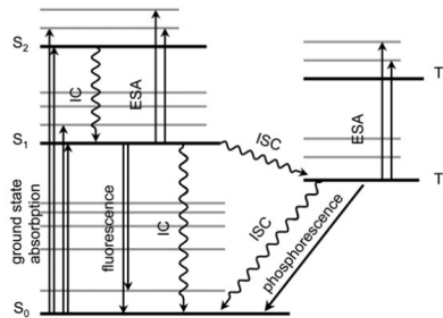


Figura B.1. Diagrama de Jablonski⁹⁴.

En este estudio, se mide la fluorescencia de los materiales utilizando un fluorómetro Photon Technology International (PTI)-LSP-220B, equipado con una lámpara de xenón de 75 W, para obtener información sobre la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en cada fotocatalizador. Esto permitirá conocer si la incorporación del In₂O₃ sobre las esferas SiO₂@TiO₂ contribuye a la reducción de su recombinación de electrones-huecos o si, por el contrario, no tiene un efecto significativo. Una menor recombinación se verá reflejada en una menor intensidad de fluorescencia y esto indicará que los electrones permanecen en el estado excitado durante un tiempo más prolongado. Como consecuencia, se espera que el fotocatalizador muestre una mayor actividad y una mayor capacidad para degradar el contaminante emergente.

C. Medidas adicionales de caracterización:

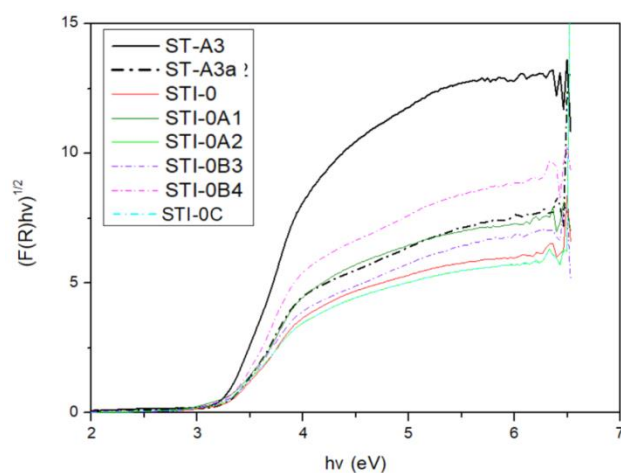


Figura C.1 Diagrama de Tauc de fotocatalizadores $\text{SiO}_2@TiO_2$ y $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ con disolvente H_2O

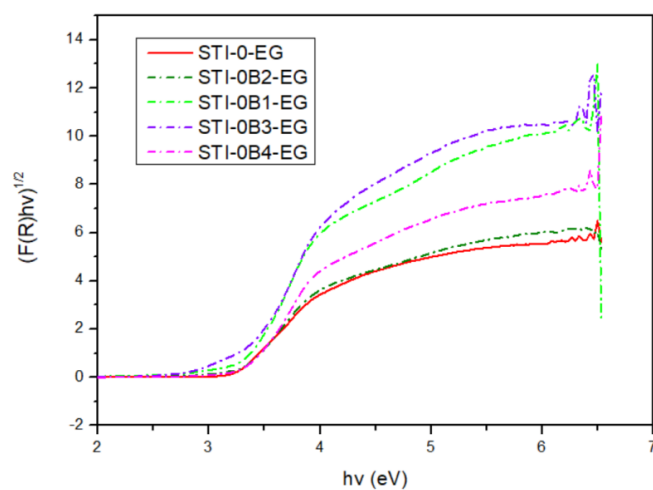
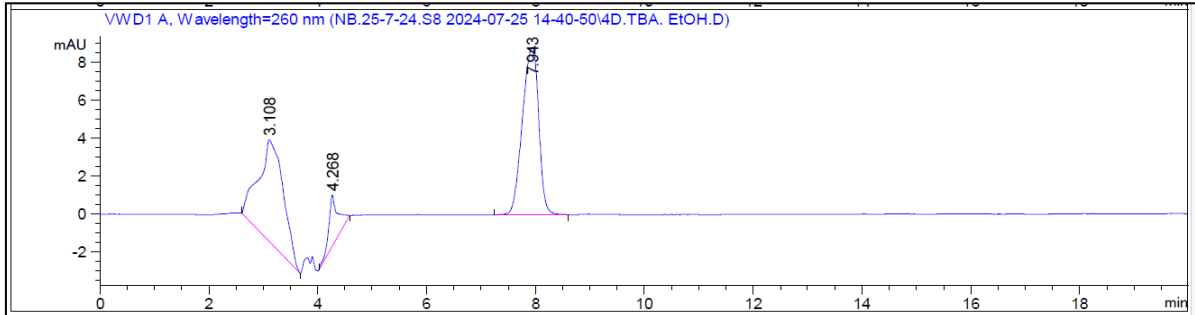


Figura C.2 Diagrama de Tauc del fotocatalizador $\text{SiO}_2@TiO_2@In_2O_3$ con disolvente DES

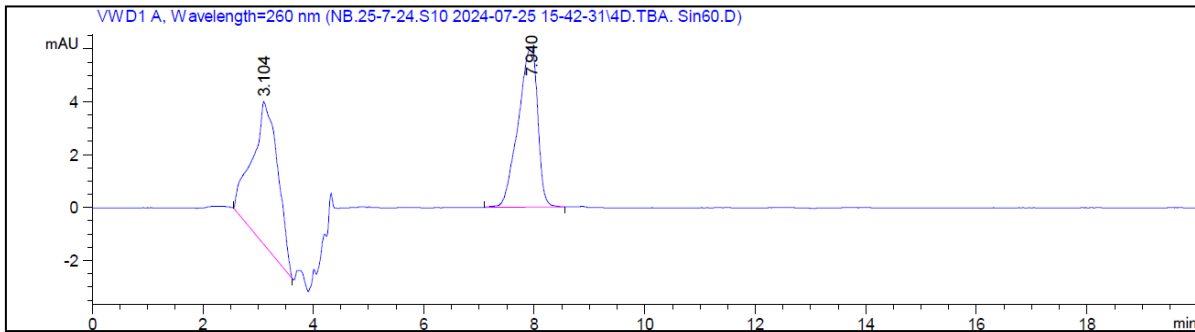
D. Cromatogramas de HPLC obtenidos en la degradación del benzotriazol BTA:

Para cada muestra se han realizado dos estudios de degradación distintos para aumentar la precisión de los resultados, sin embargo en esta sección, solo se detalla uno de ellos.

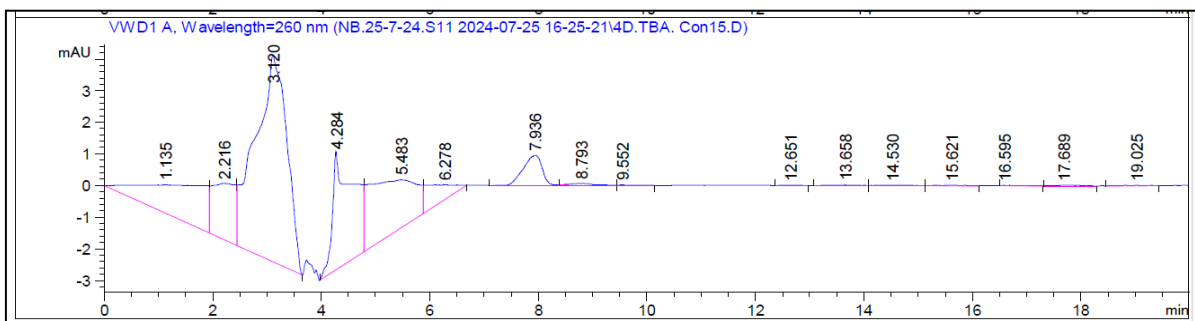
Catalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (ST-A3)



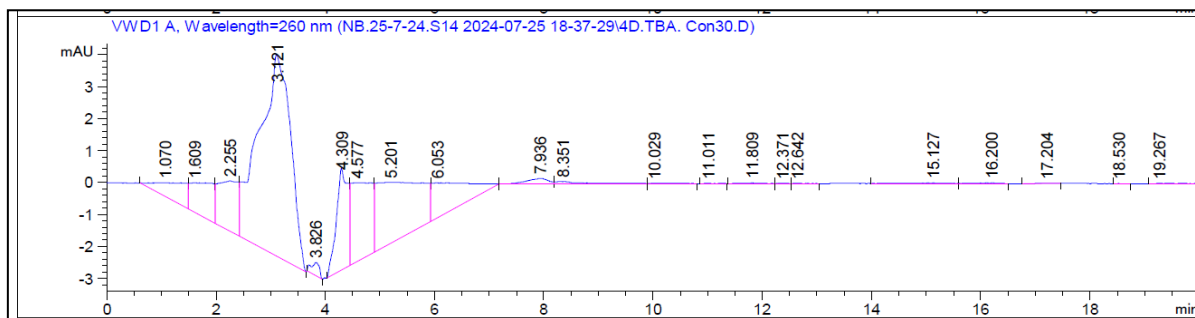
D.1. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4}M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (muestra ST-A3).



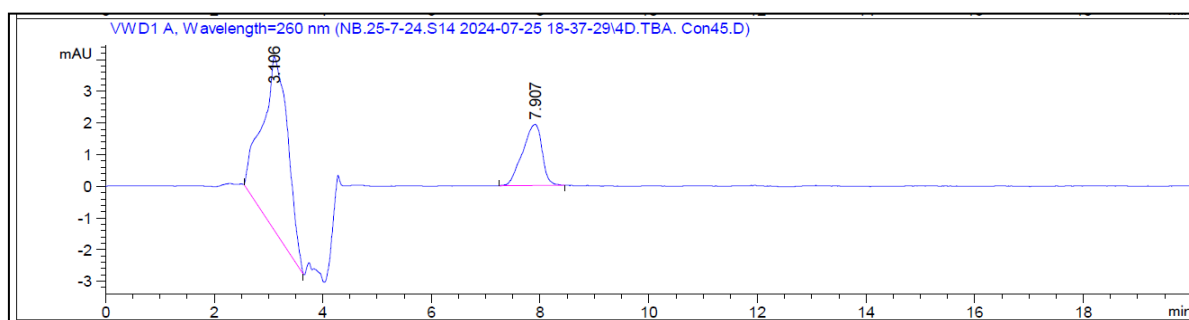
D.2. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (muestra ST-A3) a una concentración de 1 mg/mL.



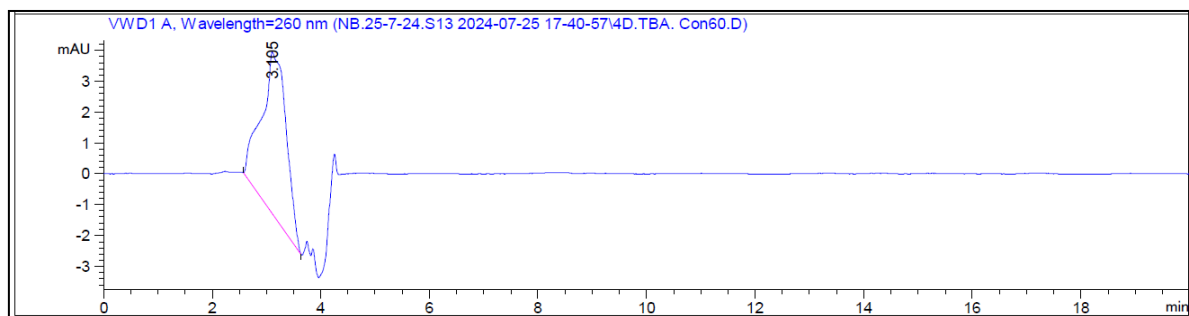
D.3. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (muestra ST-A3) a una concentración de 1 mg/mL.



D4. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3) a una concentración de 1 mg/mL.

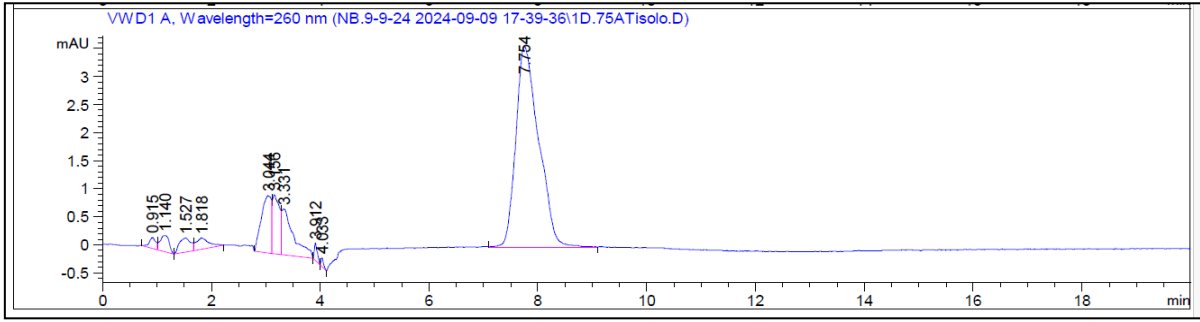


D5. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3) a una concentración de 1 mg/mL.

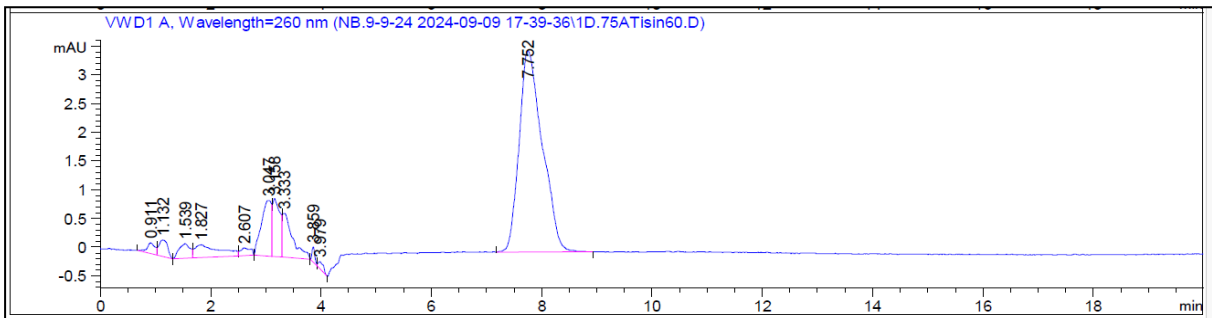


D6. Cromatograma obtenido tras 1 hora de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3) a una concentración de 1 mg/mL.

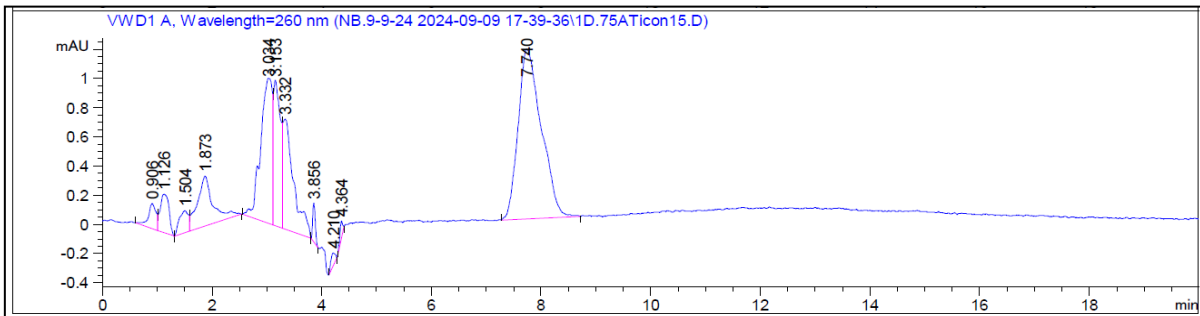
Catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (ST-A3a)



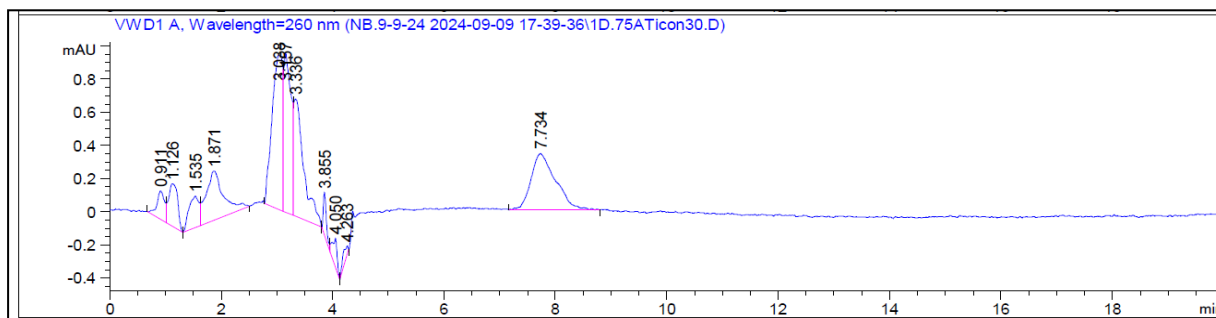
D7. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4} M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3a).



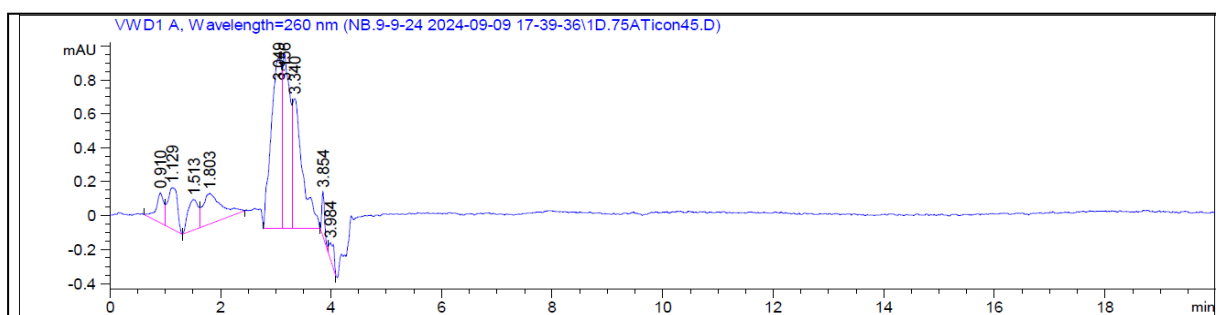
D8. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3a) a una concentración de 1 mg/mL.



D9. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3a) a una concentración de 1 mg/mL.

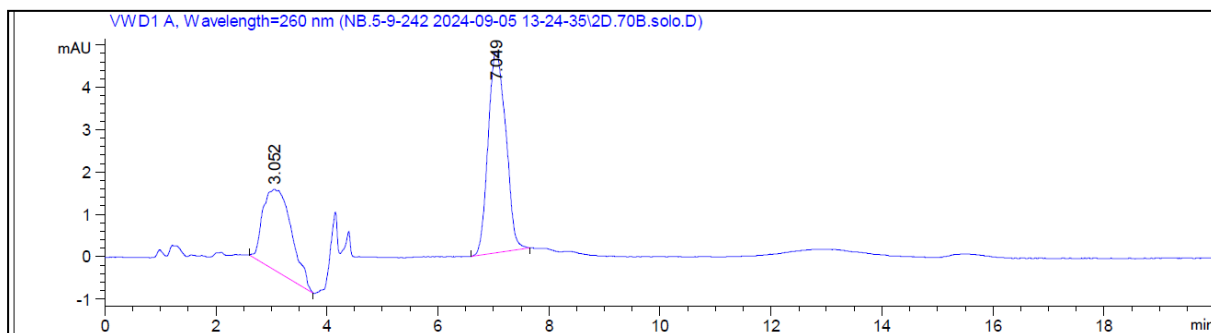


D10. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3a) a una concentración de 1 mg/mL.

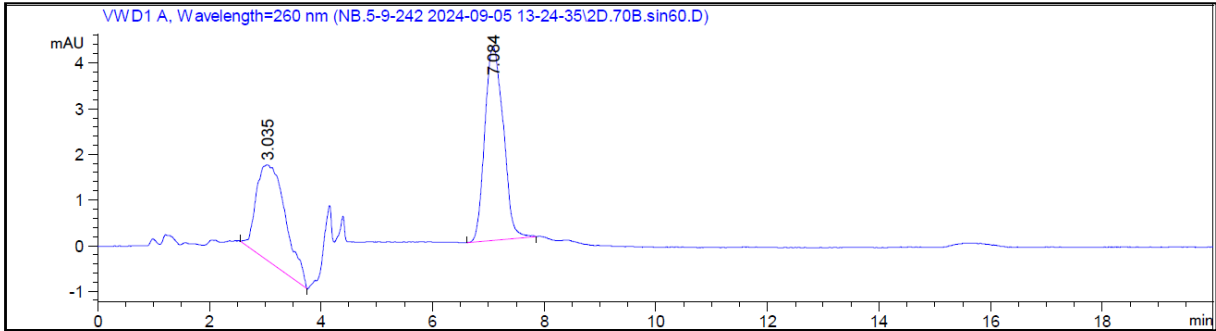


D11. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (muestra ST-A3a) a una concentración de 1 mg/mL.

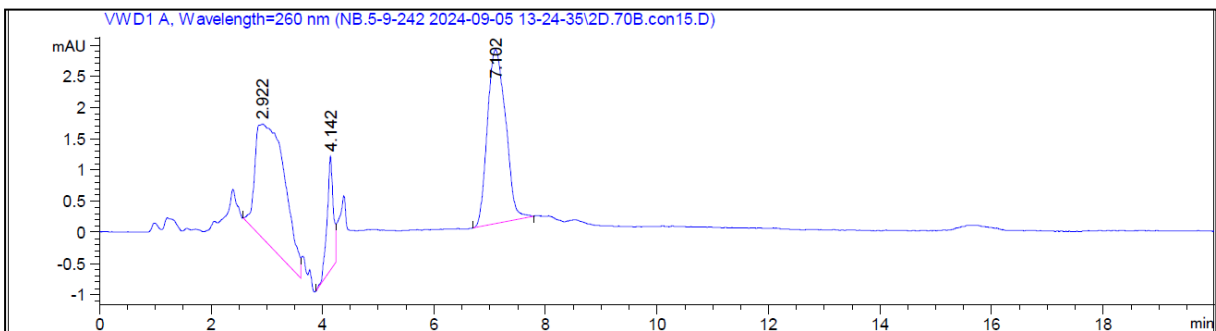
Catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado en medio acuoso (STI-0)



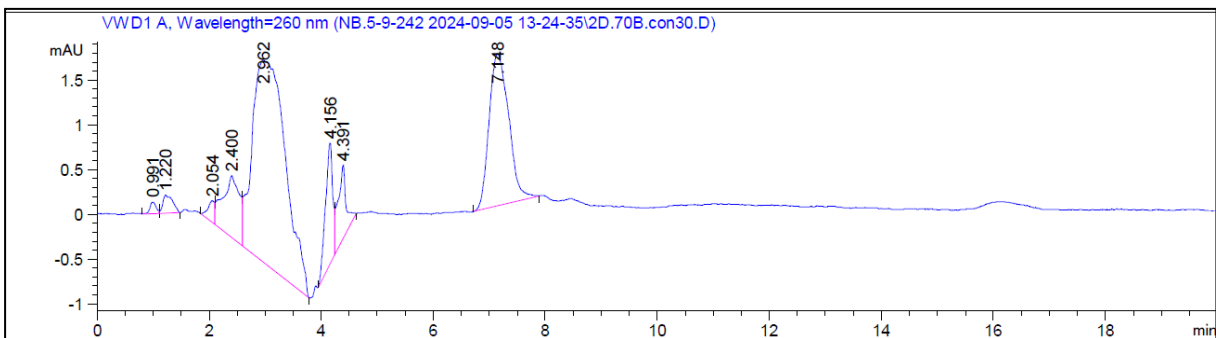
D12. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4} M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0).



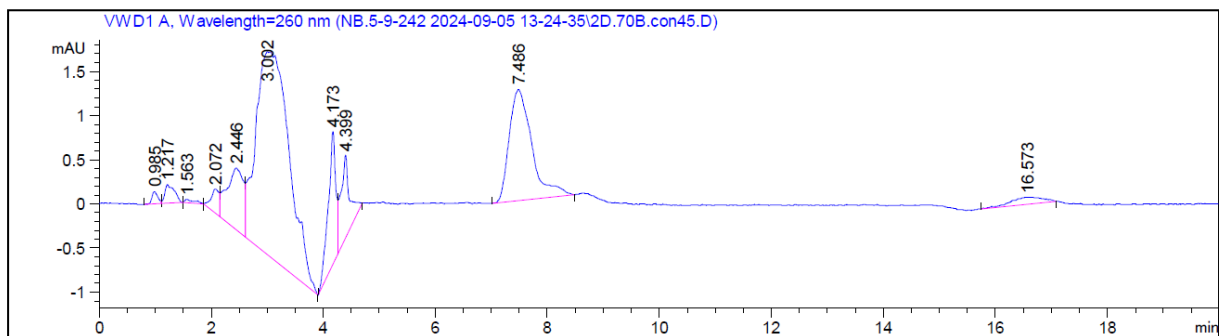
D13. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.



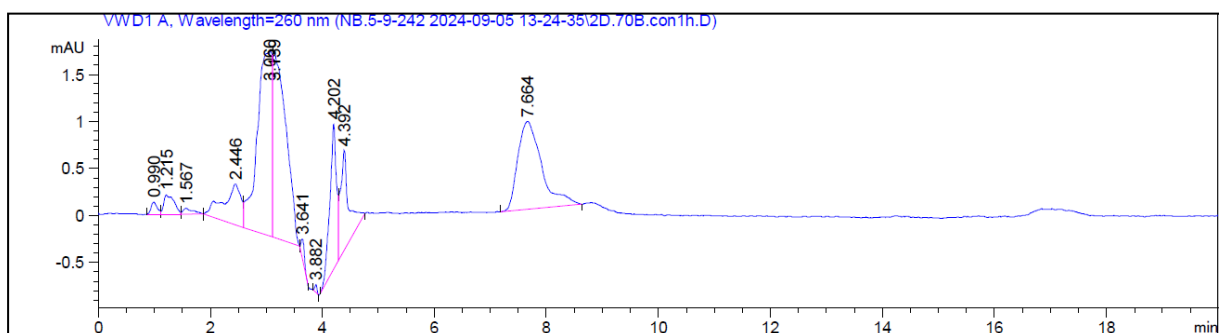
D14. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.



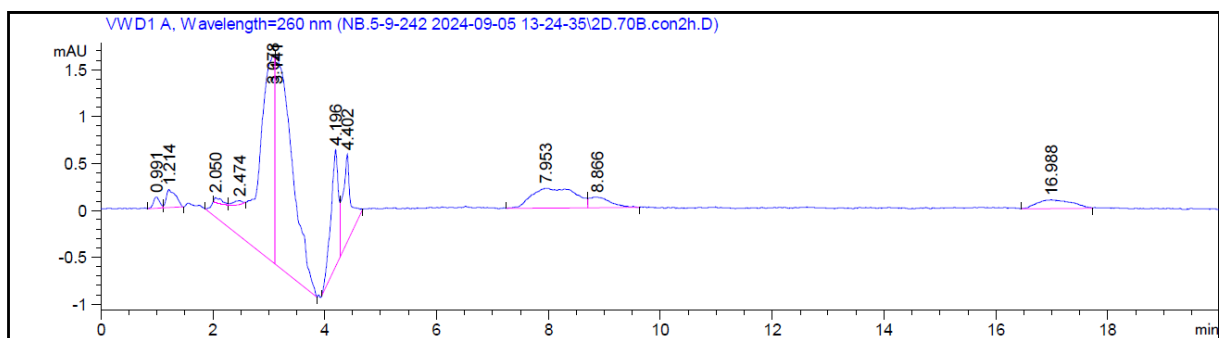
D15. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.



D16. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.

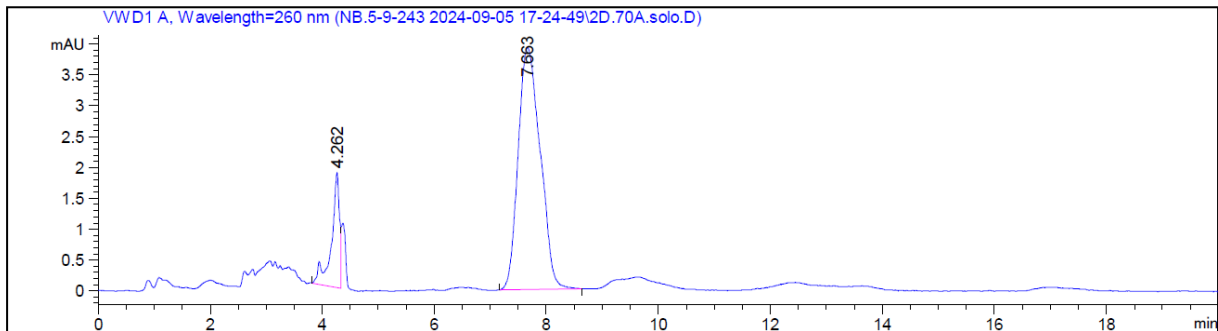


D17. Cromatograma obtenido tras 1 hora de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.

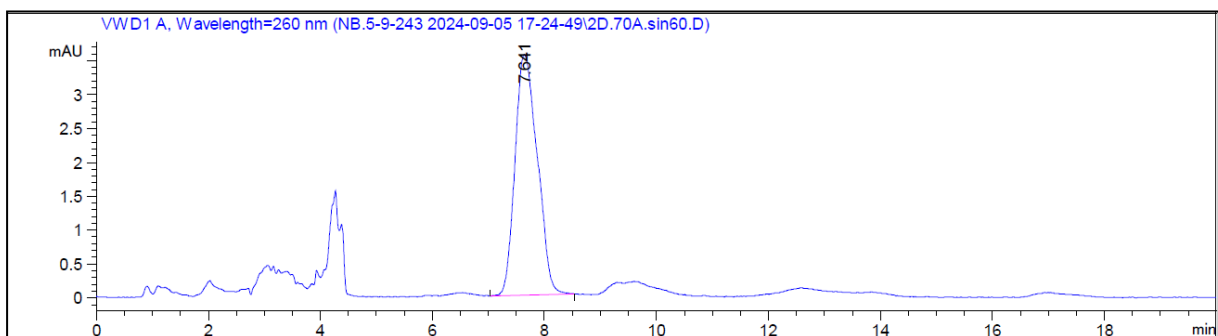


D18. Cromatograma obtenido tras 2 horas de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0) a una concentración de 1 mg/mL.

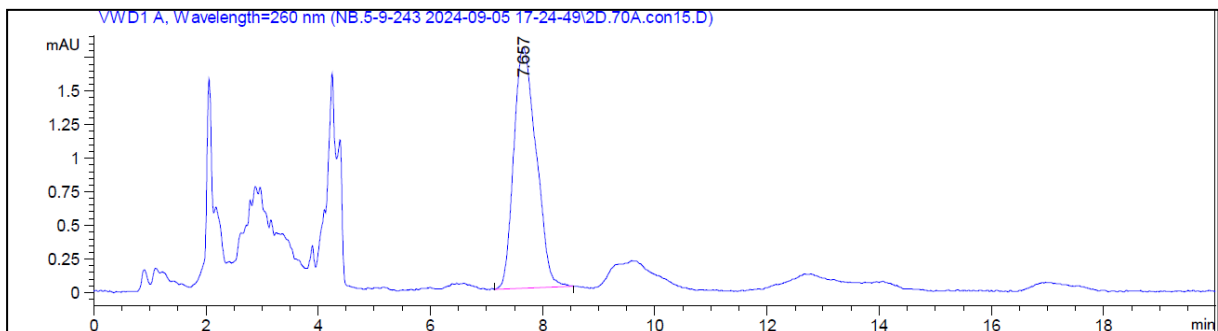
D.4 Catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado en medio acuoso (STI-0A1)



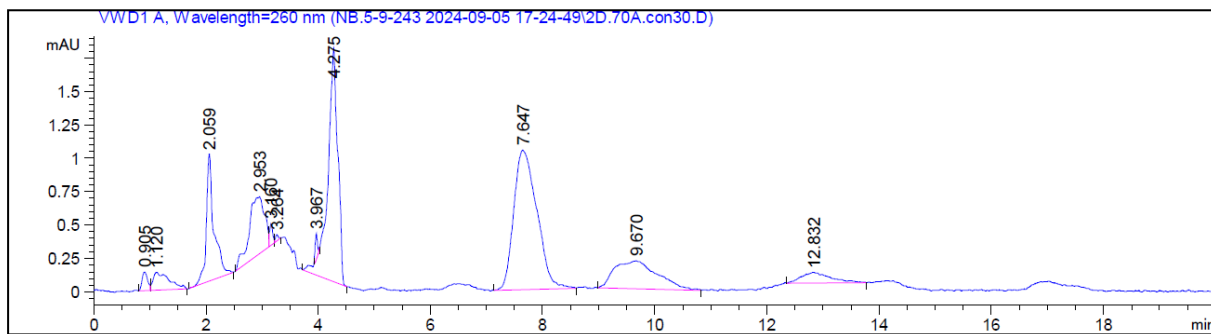
D19. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4} M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1).



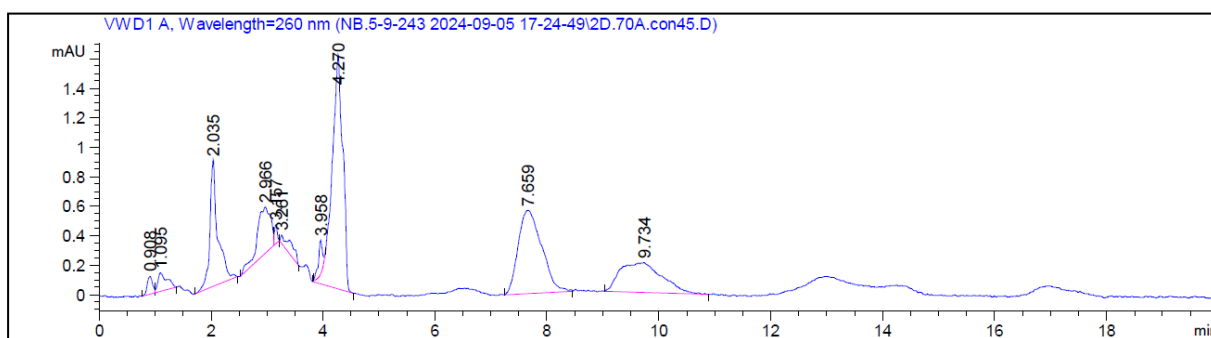
D20. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.



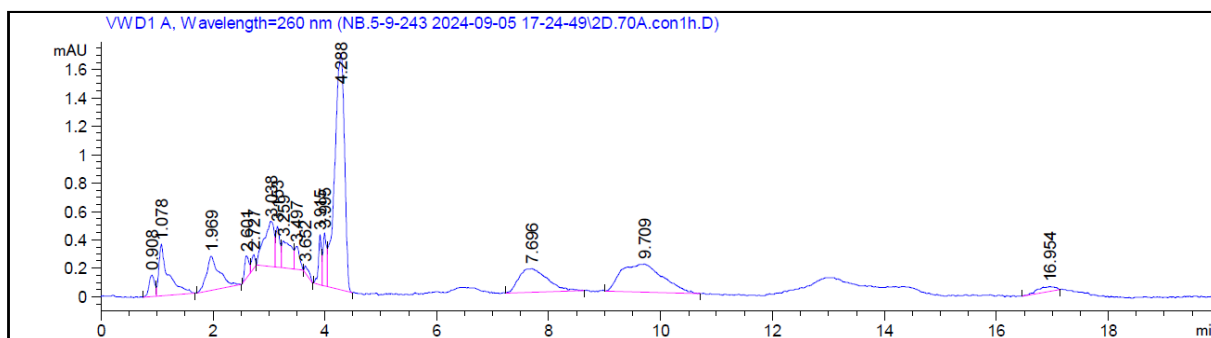
D21. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.



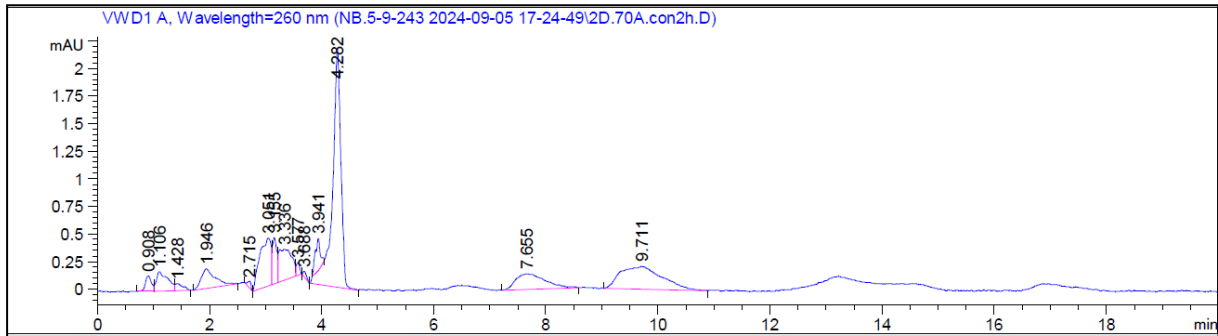
D22. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.



D23. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.

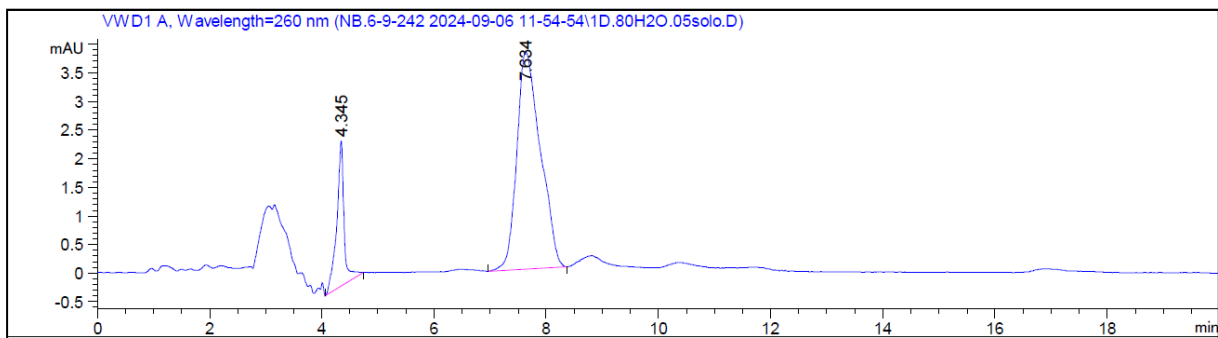


D24. Cromatograma obtenido tras 1 hora de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.

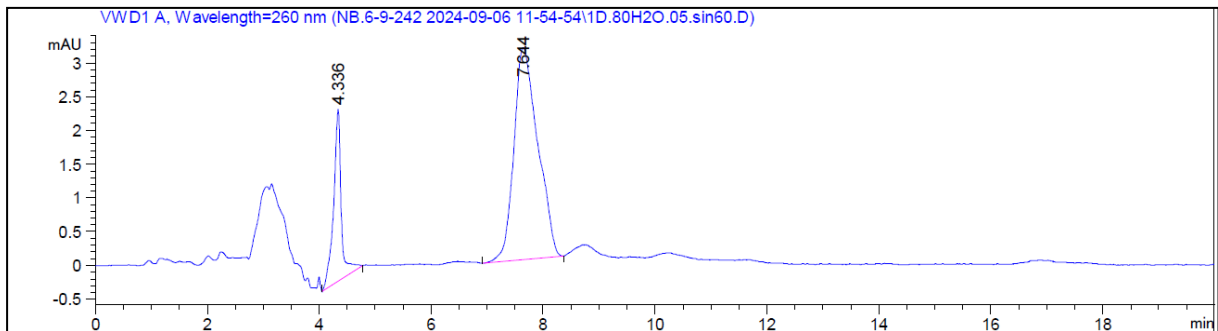


D25. Cromatograma obtenido tras 2 horas de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0A1) a una concentración de 1 mg/mL.

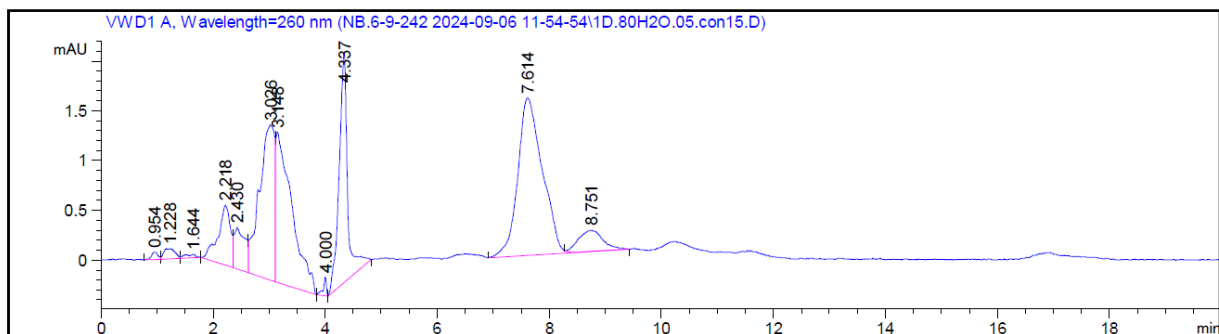
D.5 Catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ sintetizado en medio acuoso (STI-0B3)



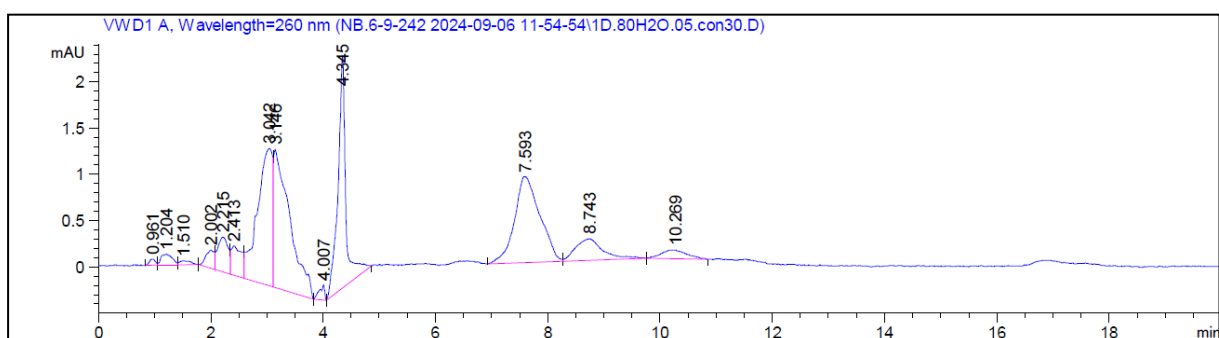
D26. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4} M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0B3).



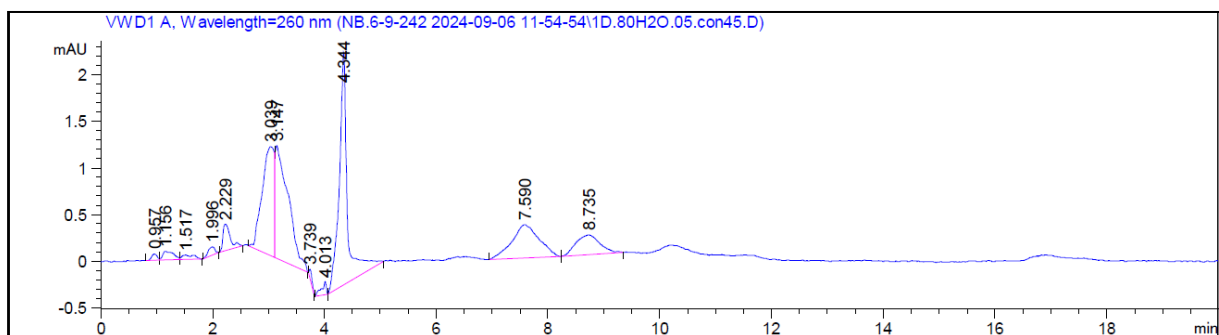
D27. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0B3) a una concentración de 1 mg/mL.



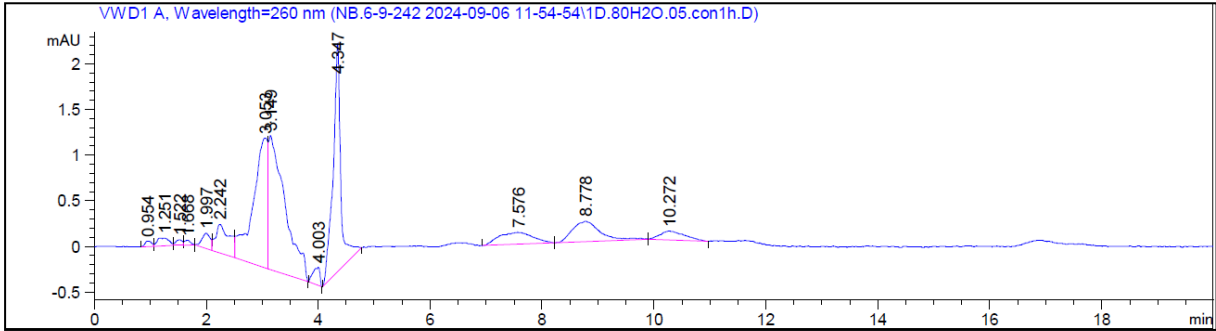
D28. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-OB3) a una concentración de 1 mg/mL.



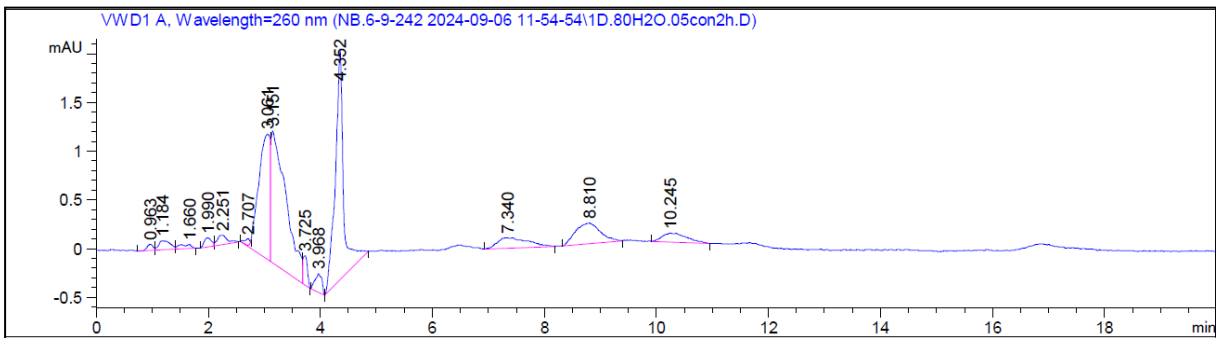
D29. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-OB3) a una concentración de 1 mg/mL.



D30. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-OB3) a una concentración de 1 mg/mL.

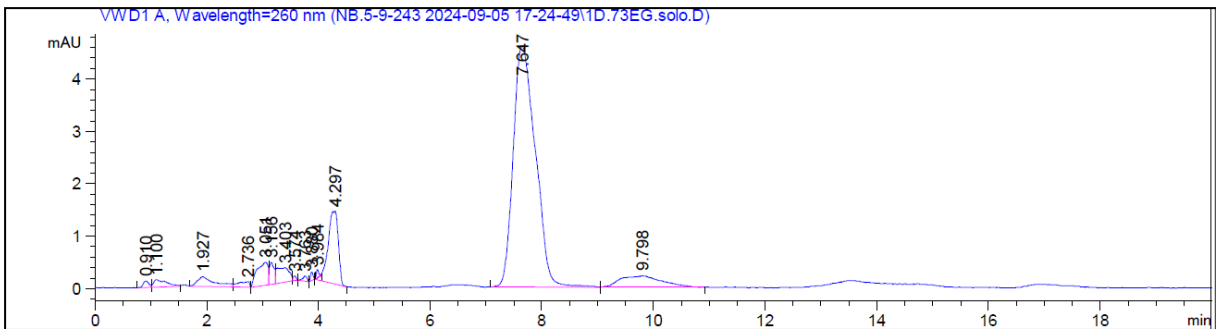


D31. Cromatograma obtenido tras 1 hora de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0B3) a una concentración de 1 mg/mL.

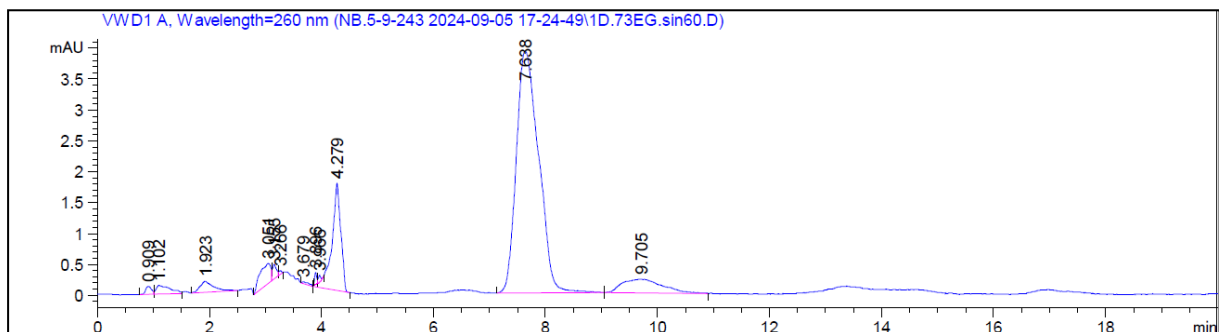


D32. Cromatograma obtenido tras 2 horas de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0B3) a una concentración de 1 mg/mL.

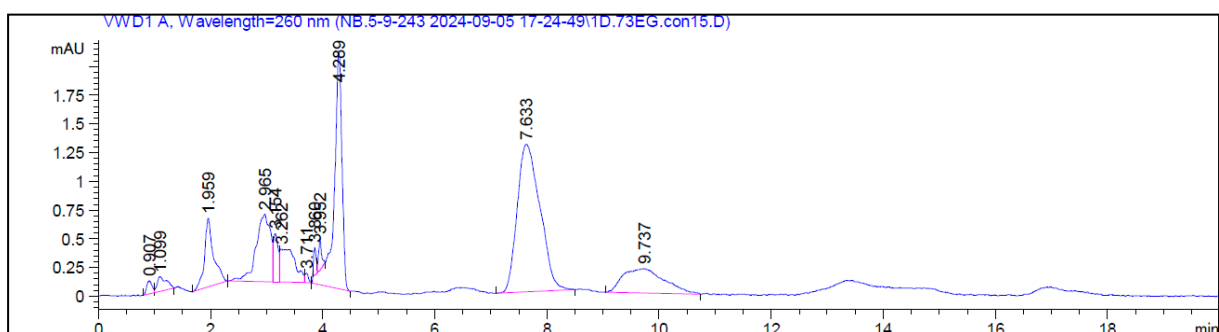
D.6 Catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ preparado con DES (STI-0-EG)



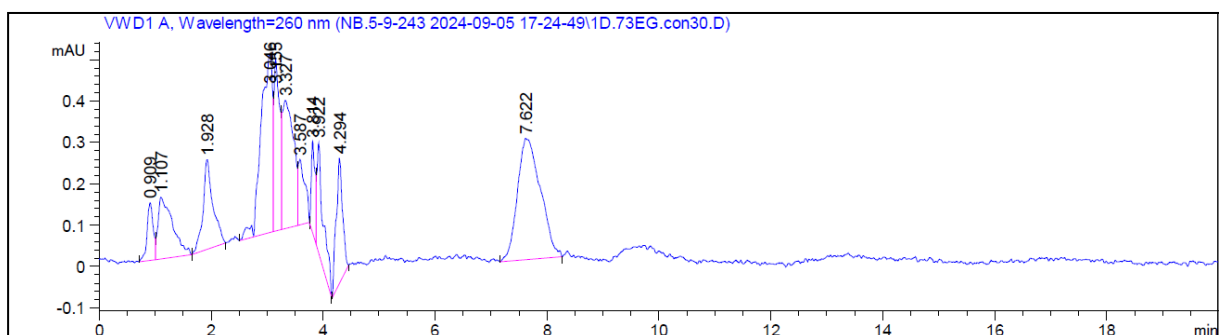
D33. Cromatograma determinados para una disolución acuosa de BTA (10^{-4} M) como punto de referencia para la evaluación del fotocatalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG).



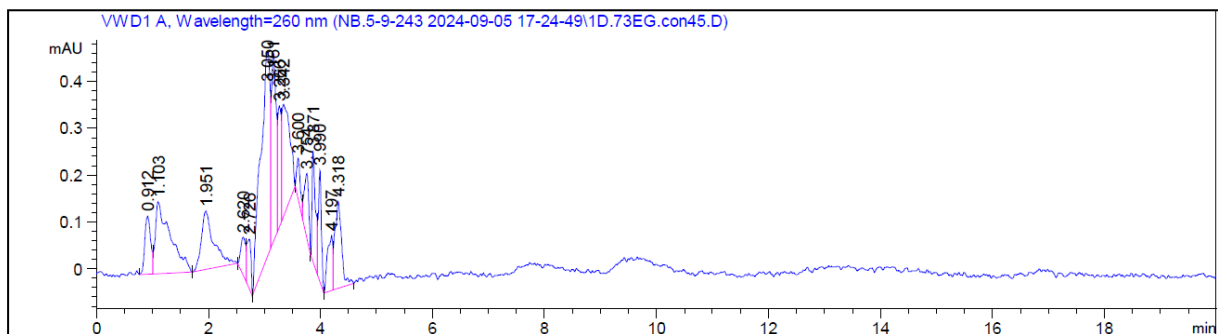
D34. Cromatograma obtenido tras 1 hora en oscuridad de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.



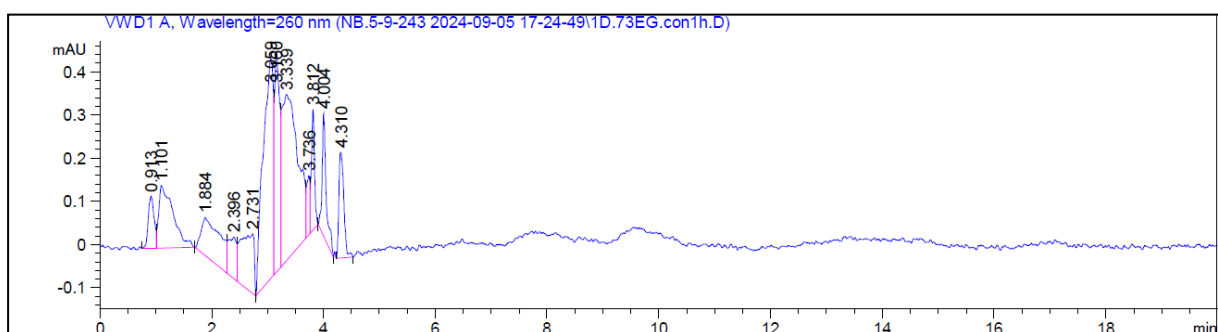
D35. Cromatograma obtenido tras 15 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.



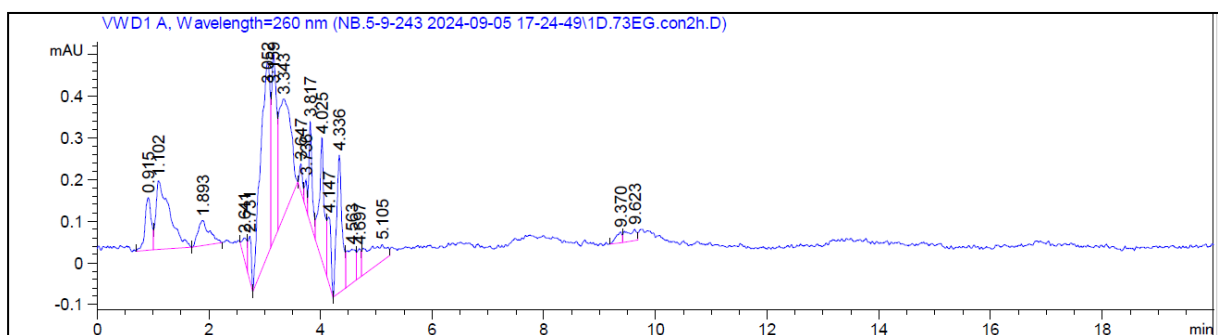
D36. Cromatograma obtenido tras 30 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.



D37. Cromatograma obtenido tras 45 minutos de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.



D38. Cromatograma obtenido tras 1 hora de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.

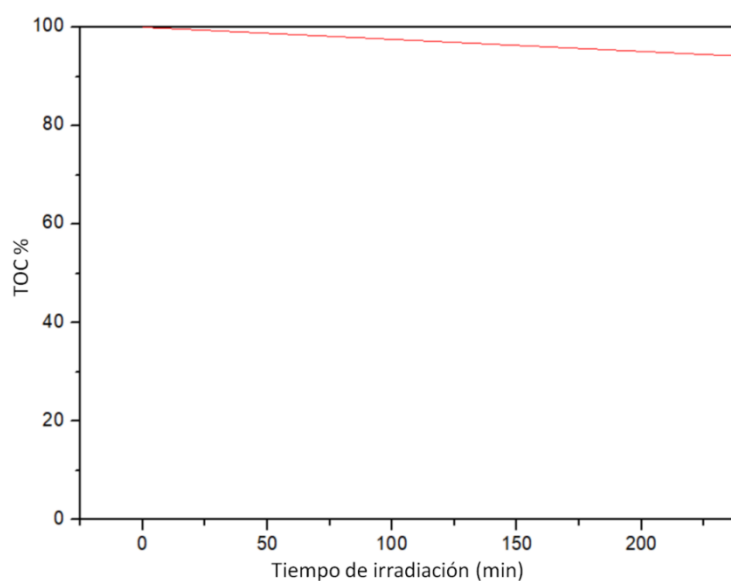


D39. Cromatograma obtenido tras 2 horas de irradiación λ_{em} (max) ca. 365 nm de una mezcla de 1H-benzotriazol (BTA) en disolución acuosa (10^{-4} M) en presencia del catalizador $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3$ (muestra STI-0-EG) a una concentración de 1 mg/mL.

E Ensayos control de los estudios de degradación del 1H- benzotriazol BTA

Aunque el espectro UV medido para el vidrio de Pyrex utilizado durante los experimentos de degradación mostró que este material actuaba como un filtro, impidiendo el paso de luz a la longitud de onda de absorción máxima del BTA ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$), se realizó un ensayo en ausencia del fotocatalizador para asegurar que la degradación del benzotriazol (BTA) se debía exclusivamente a la actividad de los fotocatalizadores y no a la simple irradiación de la lámpara LED con λ_{em} (máx.) ca. 365 nm.

Los resultados obtenidos en la **Figura E1** tras la irradiación directa del BTA indicaron que efectivamente, después de 4 horas, la molécula no experimentaba una degradación significativa. Se descartó así la influencia de la luz por sí sola en el proceso.



E1. Resultados obtenidos mediante la medida del TOC de la irradiación de BTA (10^{-4} M) con lámparas de λ_{em} (max) ca. 365 nm.

