



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



**FACULTAD DE CIENCIAS  
MASTER EN CIENCIA DE MATERIALES**

**TRABAJO DE FIN DE MASTER**

**AUTOR:**

**ANTONIO GARCIA RIPOLL**

**CURSO ACADÉMICO [2021-2022]**

**TITULO:**

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN FASE ACUOSA  
MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN**

**TUTOR:**

**JOAQUIN SILVESTRE ALBERO**



# RESUMEN

---

La contaminación química de las aguas de nuestro planeta es uno de los principales problemas socio-ambientales actuales. Por ello, se está fomentando el estudio y desarrollo de diferentes métodos para la captura y eliminación de estos compuestos contaminantes. Uno de los métodos más interesantes para eliminar estos contaminantes es la fotocatalisis heterogénea utilizando como fotocatalizadores óxidos metálicos soportados sobre diferentes materiales.

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de un tejido industrial como soporte de  $\text{TiO}_2$  y su posterior evaluación como fotocatalizador en la eliminación de un contaminante químico conocido como imidacloprid. Todas las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-Vis, microfluorescencia de rayos X y análisis termogravimétrico.

Tras la caracterización de los materiales se realizaron los ensayos de fotocatalisis intentando variar algunos de los parámetros de los experimentos para evaluar la actividad catalítica de las muestras preparadas.

**PALABRAS CLAVE:** Fotocatalisis, Tejidos de carbón, Adsorción, Oxido de titanio, Fase acuosa.

# ABSTRACT

---

The increasing chemical pollution of our planet's waters is one of today's major socio-environmental problems. For this reason, the study and development of different methods for the capture and elimination of these polluting compounds is being promoted. One of the most interesting methods for eliminating these pollutants is heterogeneous photocatalysis using metal oxides supported on different materials as photocatalysts.

With these premises, the aim of the present work is to study an industrial fabric as a support for TiO<sub>2</sub> and its subsequent evaluation as a photocatalyst in the removal of a chemical pollutant known as imidacloprid. All the synthesised samples were characterised by N<sub>2</sub> adsorption at -196 °C, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Vis spectroscopy and X-ray microfluorescence and thermogravimetric analysis.

After the characterisation of the materials, the photocatalysis tests were performed under different experimental conditions to evaluate the catalytic activity of the prepared samples.

**KEY WORDS:** Photocatalysis, Carbon fabrics, Adsorption, Titanium oxide, Aqueous phase.

# Índice

1.	Introducción.....	1
i.	Aguas residuales.....	1
ii.	Métodos de descontaminación de aguas.....	5
iii.	Objetivos .....	10
2.	Procedimiento experimental.....	11
2.1.	Preparación de los soportes .....	11
2.2.	Deposición de TiO <sub>2</sub> sobre los soportes.....	12
2.2.1	Método de impregnación con exceso de disolución.....	13
2.2.2.	Método por pulverización.....	14
3.	Técnicas de Caracterización .....	15
3.1.	Análisis termogravimétrico (TG/DTA).....	16
3.2.	Microfluorescencia de rayos X (μFRX) .....	16
3.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	16
3.4.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	17
3.5.	Adsorción de N <sub>2</sub> a -196°C .....	18
3.6.	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) .....	22
4.	Ensayos fotocatalíticos .....	24
4.1.	Identificación y cuantificación de Imidacloprid.....	24
4.2.	Actividad catalítica.....	26
4.2.1.	Experimento en <i>Dark</i> .....	27
4.2.2.	Experimento 12 UV.....	27
4.2.3.	Experimento variación del pH.....	27
4.2.4.	Experimento variación de la masa.....	27
4.2.5.	Experimento simulación luz solar. ....	27
5.	Resultados .....	28
5.1.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	28
5.2.	Microfluorescencia de rayos X (μFRX) .....	30

5.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	31
5.4.	Análisis termogravimétrico (TG/DTA).....	33
5.5.	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	35
5.6.	Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> a -196°C.....	38
5.7.	Evaluación de la actividad fotocatalítica .....	40
5.7.1.	Estudio de la variación de la masa. ....	46
5.7.2.	Estudio del efecto del pH. ....	47
5.7.3.	Estudio de la simulación solar .....	48
6.	Conclusiones .....	49
7.	Bibliografía.....	50

# 1. Introducción

## i. Aguas residuales

El creciente desarrollo industrial está provocando un gran aumento en el número de contaminantes orgánicos y químicos, producto de los residuos generados en diferentes procesos. En muchos de los casos, estas sustancias pueden ser encontradas en diversas fuentes acuáticas (superficiales como ríos y lagos, subterráneas y/o potables). Este hecho es un gran problema puesto que estas aguas se encuentran en uso por el ser humano y pueden llegar a ser perjudiciales<sup>1</sup>. Para confrontar dicho escenario, la comunidad científica está desarrollando nuevos métodos para la eliminación de estos contaminantes conocidos, a la vez que se están estudiando nuevas técnicas analíticas que permiten determinar y cuantificar dichos contaminantes<sup>2</sup>.

Como previamente se ha mencionado, estos contaminantes pueden tener un impacto sobre el medio ambiente, los ecosistemas y la salud humana. Los hábitats en los que más preocupa la presencia de estos contaminantes son los entornos acuáticos, dado que normalmente son el destino final de la mayoría de estos contaminantes. Dichas sustancias pueden provocar efectos tóxicos de manera directa a los organismos vivos y animales que habitan en ese ecosistema y, por lo tanto, afectar de manera indirecta a los humanos, debido a que en muchas ocasiones se consumen dichos animales, los cuales han sido previamente intoxicados. Estos efectos no son siempre constantes y varían dependiendo de la concentración, del tiempo de exposición a los tóxicos y de la especie que sea afectada, considerando que cada una tendrá un rango de tolerancia diferente en función del contaminante el cual se esté utilizando y de la especie animal que se trate<sup>3</sup>.

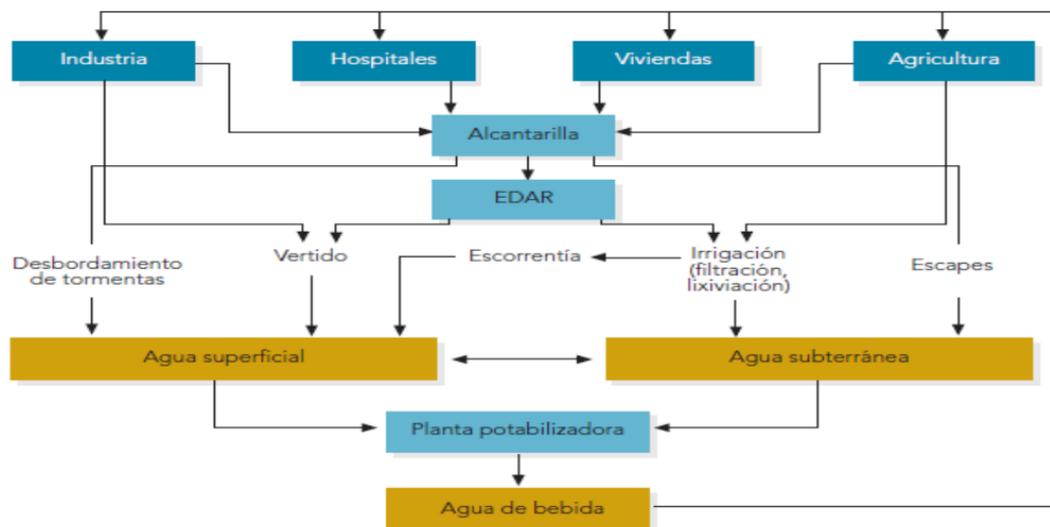
Estos residuos químicos normalmente pueden ser clasificados en dos grupos principales en función de la relevancia o a las características que estos posean:

- (i) Sustancias Prioritarias (SP): Son aquellas sustancias que son capaces de presentar algún riesgo significativo para el medio acuático o para la salud humana debido a que son tóxicas, persistentes y bioacumulativas. Las sustancias prioritarias pueden dividirse en una gran cantidad de grupos como: herbicidas, disolventes clorados, metales, benceno, entre otros<sup>4</sup>.
- (ii) Contaminantes Emergentes (CEC): Estos contaminantes son aquellos que son desconocidos o que actualmente no están reconocidos como tal debido a que su detección es relativamente reciente. En muchos casos, se trata de contaminantes

los cuales no se encuentran regulados y que, hoy en día, no se conoce sus efectos de manera específica ni lo que pueden llegar a causar en el ser humano y los organismos acuáticos<sup>5</sup>. Lo que sí se conoce con cierta seguridad es que no necesitan ser persistentes para provocar efectos negativos. Estos efectos pueden manifestarse debido a una exposición continua de su consumo<sup>6</sup>.

Cabe mencionar que los CEC suelen estar presentes en concentraciones muy bajas en el agua, de hasta  $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$ , por lo que se pueden llegar a clasificar como microcontaminantes (MP). A pesar de que estas pequeñas concentraciones no son suficientes para causar una toxicidad directa, una exposición prolongada puede llegar a provocar una toxicidad crónica. También se relaciona a estos microcontaminantes con efectos cancerígenos, disrupciones endocrinas y bioacumulaciones<sup>7</sup>. Además, estudios han demostrado que la exposición a estos contaminantes durante el embarazo o a edades tempranas puede provocar efectos sobre el desarrollo de órganos que pueden derivar en efectos permanentes en esos<sup>8</sup>. Dichos microcontaminantes pueden ser clasificados en 6 grupos diferentes: (i) retardantes de llama bromados, (ii) parafinas cloradas, (iii) pesticidas polares, (iv) compuestos perfluorados, (v) fármacos, y (vi) productos de higiene personal y drogas<sup>9</sup>.

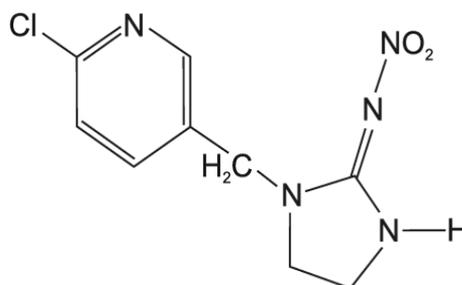
El principal mecanismo por el cual estos contaminantes pueden llegar hasta los humanos es mediante la incorporación directa a través del vertido de efluentes de diferentes procedencias<sup>10</sup>. En la *Figura 1* se puede observar las diferentes vías de incorporación de los contaminantes al medio ambiente. Inicialmente, los contaminantes poseen diferentes fuentes como pueden ser: industrias, hospitales, residuos domésticos y residuos procedentes de la agricultura. Estos residuos son dirigidos mediante una red de alcantarillado hacia las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). En algunas ocasiones, estas estaciones depuradoras no son capaces de eliminar los microcontaminantes y, por lo tanto, acaban pasando a los efluentes finales (aguas superficiales y aguas subterráneas). Posteriormente, estas aguas depuradas llegarán a plantas potabilizadoras de agua, las cuales no son capaces de eliminar estos contaminantes, provocando que, finalmente, estas aguas lleguen al ser humano en forma de agua potable. Otra forma por la cual los contaminantes pueden llegar al medio ambiente es mediante la incorporación directa al medio procedente de industrias, posibles filtraciones en vertederos, excrementos de animales, posibles escapes de alcantarillas, entre otros<sup>9</sup>.



**Figura 1:** Vías de incorporación de los contaminantes al medio ambiente<sup>9</sup>

En la industria, se pueden encontrar residuos que varían desde muebles hasta diferentes polímeros y disolventes utilizados en las mismas. En el caso de los residuos domésticos existen una gran variedad de compuestos como pueden ser desinfectantes, conservantes, fragancias en cremas para la hidratación de la piel, jabones, pastas dentales, protectores solares, entre otros. Si se centra en los residuos hospitalarios, estos engloban una gran cantidad de restos de fármacos y hormonas. Por último, para el caso de los residuos procedentes de la agricultura, se puede destacar los pesticidas y los abonos<sup>6</sup>.

El objetivo del presente trabajo se centra en la eliminación de un pesticida procedente de la familia de los neonicotinoides conocido comúnmente como imidacloprid. Este compuesto es nombrado, según la IUPAC, como: 1-(6-cloro-3-piridimetil)-N-nitroimidazodin-2-ilidenoamina, *Figura 2*.



**Figura 2:** Estructura del imidacloprid.

El imidacloprid, como se acaba de mencionar, es un pesticida procedente de la familia de los neonicotinoides. Estos compuestos son los insecticidas comerciales más importantes que se pueden encontrar en el mercado global, debido a su elevada actividad como insecticida, su gran espectro y su estabilidad<sup>11</sup>. Este tipo de compuestos actúan atacando al sistema nervioso central de los insectos y en menor medida a algunos vertebrados como pueden ser aves y mamíferos<sup>12</sup>. En el caso de los insectos el imidacloprid es capaz de provocar ceguera, disminuir sus niveles de energía e inducir la neurodegeneración<sup>13</sup>. En cuanto a su efecto en los seres humanos, se puede encontrar que, en casos extremos, el imidacloprid puede provocar muerte infantil, problemas cardio-respiratorios, trastorno del espectro autista y enfermedades neurológicas.<sup>14</sup>

En cuanto a sus propiedades físicas, el imidacloprid se encuentra, en estado puro, en forma de cristales incoloros o de polvo beige. Dependiendo de la forma cristalina que adopte se observará que posee dos puntos de fusión diferentes, uno a 136,4 °C y el otro a 143,8 °C. Por otro lado, posee una solubilidad en agua de 0,51 g/L. También es estable a la hidrólisis en los intervalos de pH = 5 y pH = 11 y además es capaz de descomponerse mediante calentamiento y en su combustión, emitiendo gases tóxicos.

Si se hace referencia a sus aplicaciones, este pesticida puede ser utilizado en una gran variedad de sectores entre los que destacan el agrícola, la industria y el urbano. Dentro de estos grupos cabe resaltar su actuación como pesticida en cultivos hortofrutícolas y para el control de plagas de pulgas y piojos en perros y gatos<sup>15</sup>.

El interés en el estudio de la eliminación del imidacloprid en medio acuoso está relacionado con un estudio realizado recientemente, en el cual se encontraron restos de dicha molécula en las muestras de orina de diferentes voluntarios<sup>9</sup>. Además, también cabe mencionar diferentes estudios realizados en ríos de EEUU y Canadá en los que se encontraron concentraciones de µg/L de imidacloprid<sup>16</sup>. El hecho de encontrar tales concentraciones en el medio ambiente y en el cuerpo humano ha hecho saltar las alarmas en diferentes organismos mundiales.

El imidacloprid está catalogado como “moderadamente tóxico” por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA), necesitando una etiqueta de “Peligro” o “Precaución”. También se encuentra catalogado como un contaminante potencial de aguas subterráneas<sup>17</sup>.

En cuanto a la utilización del imidacloprid en la Unión Europea (UE), se puede destacar que en 2018 los Estados miembros de la UE acordaron que su uso fuese restringido solo a invernaderos permanentes, siempre y cuando el ciclo de vida vital de la planta se mantenga dentro del invernadero<sup>18</sup>.

## ii. Métodos de descontaminación de aguas

La compleja mezcla de estos compuestos y su carácter no biodegradable provocan que no sea posible su eliminación mediante la utilización de los métodos de tratamiento de aguas convencionales como pueden ser diferentes procesos físicos, químicos o biológicos<sup>19</sup>. Es por lo que, actualmente, se están estudiando con gran interés una serie de procesos alternativos conocidos como “Procesos de Oxidación Avanzada” (POAs). Estos métodos permiten la total o parcial eliminación de aquellos compuestos que sean resistentes a los tratamientos convencionales mediante procesos fisicoquímicos que son capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes químicos deseados<sup>20</sup>.

Estos métodos incluyen formación de radicales, como el radical hidroxilo ( $\text{-OH}\cdot$ ), que posteriormente son utilizados para la fotodegradación de los contaminantes. Normalmente poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Para la formación de estos radicales se necesita un aporte externo de energía que puede venir dado por medios fotoquímicos, incluida la luz solar<sup>21</sup>.

Estos procesos de oxidación avanzada pueden clasificarse dependiendo del método que se utilice para la formación de las especies que están implicadas en las reacciones de fotodegradación. En concreto se obtienen dos grupos principales, los procesos no fotoquímicos y los procesos fotoquímicos. En la *Tabla 1* se clasifican y resumen los procesos de oxidación avanzada más populares<sup>22</sup>.

**Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada<sup>21</sup>.**

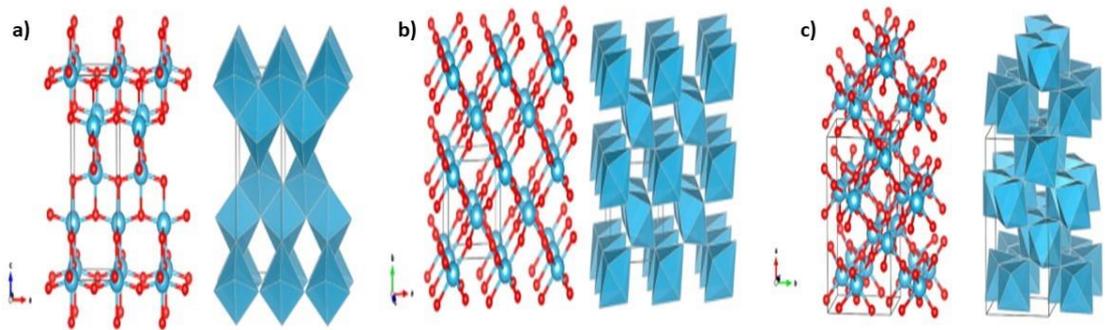
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos	
	Tipo de proceso	Rango de longitudes de onda de radiación (nm)
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /HO <sup>·</sup> )	Fotólisis de agua con ultravioleta de vacío (UVV)	<190
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/peróxido de hidrógeno (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<280
Fenton y procesos relacionados (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/ozono (UV/ O <sub>3</sub> )	280-315
Oxidación y electroquímica	Foto-Fenton y procesos relacionados	UV-Visible hasta 450
Radiaólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	Hierro cero-valente y UV	UV
Plasma no térmico (descarga corona)	Fotocatálisis heterogénea con TiO <sub>2</sub>	UV hasta 380-400
Ultrasonido, descarga electrohidráulica		
Oxidación con aire húmedo		
Oxidación con agua sub/ y supercrítica		
Hierro Cero Valente		
Ferrato		

En la actualidad la utilización de los procesos fotocatalíticos en presencia de un semiconductor utilizado como fotocatalizador y bajo exposición a radiación ultravioleta (UV) ha sido y sigue siendo uno de los procesos más estudiados para la eliminación de diferentes compuestos orgánicos refractarios. Entre muchos otros ejemplos, se puede destacar la utilización del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador para la eliminación de numerosos compuestos como, por ejemplo, el bisfenol<sup>23</sup> o la tetraciclina<sup>24</sup>. En base a estos antecedentes, en este trabajo se va a utilizar el TiO<sub>2</sub> para intentar eliminar la molécula de imidacloprid.

El titanio es el noveno elemento más abundante que se puede encontrar en la corteza terrestre. En su forma más estable, como óxido, actúa como un semiconductor con

propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ( $\lambda \leq 400$  nm)<sup>25</sup>.

El TiO<sub>2</sub> se puede encontrar en diferentes fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita (Figura 3). Entre estas 3 formas, el rutilo es la más estable. Las otras dos fases, la anatasa y la brookita al ser sometidas a altas temperaturas se transforman en la fase rutilo. En cuanto a la estructura cristalina de estas fases, se observa que tanto la anatasa como el rutilo poseen una estructura tetragonal mientras que la brookita es ortorrómbica<sup>26</sup>.



**Figura 3:** Diferentes estructuras de la Titania: rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c)<sup>27</sup>.

La presencia de una pequeña cantidad de vacantes de óxido son compensadas con la presencia de iones Ti<sup>3+</sup> provocando que el TiO<sub>2</sub> sea clasificado como un semiconductor tipo n.<sup>28</sup>

El óxido de titanio es ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a su elevada eficacia, estabilidad química y su nula toxicidad<sup>29</sup>. También se debe de tener en cuenta que la actividad fotocatalítica puede depender de diferentes factores estructurales como pueden ser la densidad de grupos hidroxilo en la superficie del TiO<sub>2</sub>, el tamaño medio de partícula, ya que a un menor tamaño de partícula se incrementa la superficie efectiva y, por lo tanto, aumenta la actividad fotocatalítica y la rugosidad superficial<sup>30</sup>. Cabe mencionar que en procesos fotocatalíticos solo se utilizan la fase rutilo y la fase anatasa debido a que la fase brookita no es térmicamente estable lo que le impide realizar dicha función.<sup>31</sup>

En cuanto a sus propiedades electrónicas se puede observar que la fase anatasa posee un “band gap” de 3,2 eV mientras que el “band gap” de la fase rutilo posee un valor de 3,0 eV, estos valores tan elevados de band gap son los responsables de la baja eficiencia de conversión en términos fotocatalíticos<sup>32</sup>. Si se consigue superar esta barrera energética

se produce un salto hacia la banda de conducción por parte de un electrón procedente de la banda de valencia, generando así, un par electrón-hueco. Una vez formado el par electrón-hueco existe una elevada probabilidad de que se realiza una recombinación entre los electrones y los huecos provocando así una disminución en la actividad fotocatalítica<sup>33</sup>.

Es por estos motivos por los que se están intentando modificar los materiales basados en TiO<sub>2</sub> para intentar aumentar la actividad fotocatalítica. Un claro ejemplo es la Titania P25 en la que se combinan las fases rutilo y anatasa con una proporción de 20/80 respectivamente. En el caso de este material se produce un movimiento de los electrones desde la fase rutilo a la fase anatasa, lo que genera una mayor eficiencia en la separación de los electrones y de los huecos ya que así se impide la recombinación, favoreciendo, de esta manera, la actividad fotocatalítica<sup>34</sup>.

Una vez aislados el par electrón-hueco es necesario ejercer una difusión de las cargas generadas hacia la superficie de la partícula del semiconductor (TiO<sub>2</sub>), de tal manera que se puedan producir las reacciones de reducción-oxidación en superficie. Los huecos que se han desplazado a la superficie del TiO<sub>2</sub> son capaces de provocar vacantes en la superficie del fotocatalizador o formar especies excitadas. Por otra parte, los electrones que se han desplazado hacia la superficie pueden reaccionar con el O<sub>2</sub> que se encuentra en el entorno para así formar el radical libre O<sub>2</sub><sup>•</sup> (Figura 4). Este radical formado es el responsable de la fotodescomposición de los compuestos orgánicos<sup>35</sup>.

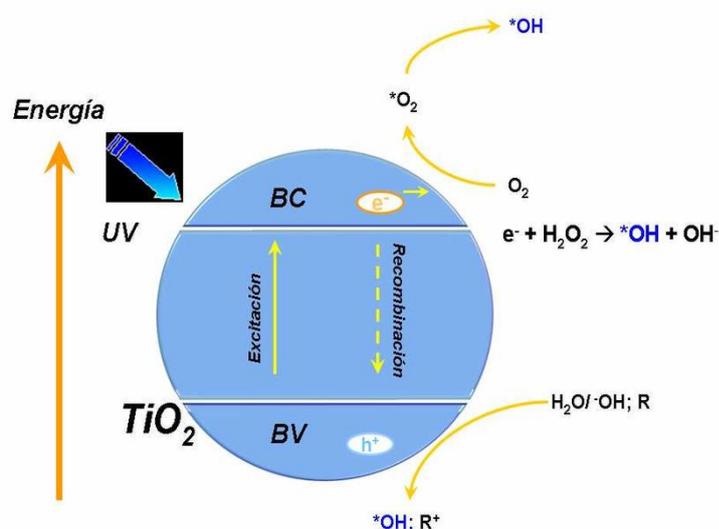
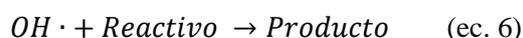
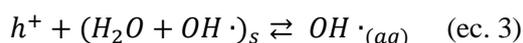
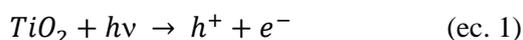


Figura 4: Esquema del proceso de fotoexcitación<sup>35</sup>

En la actualidad, se han propuesto diferentes rutas para la fotodegradación de residuos utilizando el  $TiO_2$  como fotocatalizador. Uno de los mecanismos (ecs. 1-6) más extendidos que explica este proceso está basado en el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood descrito por Ollis y Turchi<sup>36</sup>.



Los radicales que se producen durante el proceso de fotocatalisis son de gran interés en aplicaciones de eliminación de residuos en el medio ambiente ya que gracias a ellos se puede oxidar la materia orgánica dando como productos  $CO_2$  y  $H_2O$ . Gracias a este mecanismo, se posibilita la degradación de sustancias que sean biorresistentes en diferentes medios, como pueden ser aguas residuales, emisiones gaseosas y suelos contaminados<sup>37</sup>.

Debido a las diferentes estructuras cristalinas presentes en el  $TiO_2$  se pueden encontrar diversas aplicaciones para cada una de ellas. Por ejemplo, la fase rutilo suele utilizarse en sensores de  $O_2$  a altas temperaturas gracias a su elevada estabilidad térmica<sup>38</sup>, mientras que la fase anatasa debido a ser la más activa fotocatalíticamente es utilizada para diversos procesos fotocatalíticos, células fotovoltaicas, cristales fotónicos, etc<sup>39</sup>.

En el caso concreto de la eliminación de pesticidas en medio acuoso, en la bibliografía se puede encontrar diferentes materiales que pueden ser aplicados para dicho fin. A título de ejemplo se puede citar la sílice, los óxidos metálicos y los materiales porosos<sup>40</sup>, siendo estos últimos los más utilizados por presentar elevada área superficial, hecho que favorece la captura y eliminación de neonicotinoides, donde se incluye el imidacloprid<sup>41</sup>. Patricia de la Flor y colaboradores probaron la eficacia del  $TiO_2$  dopado con Pd soportado sobre nanotubos de carbón para la foto degradación de diferentes neonicotinoides consiguiendo rendimientos de hasta un 85% después de 8 ciclos de uso del fotocatalizador sintetizado<sup>42</sup>. También se ha observado la degradación fotocatalítica de diferentes neonicotinoides entre

los que destacan el imidacloprid, la clotianidina y la tiametoxam a partir de  $\text{TiO}_2$  soportado sobre películas de cristal<sup>43</sup> Por otro lado, también se ha comprobado la eficiencia de este mismo fotocatalizador soportado sobre tejidos carbonizados para la degradación de tolueno bajo la irradiación de luz visible.<sup>44</sup>

Además, también se ha comprobado la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  depositado sobre nanofibras de quitosano para eliminación de contaminantes en aguas antes y después de modificación de las fibras con diferentes grupos funcionales entre los que destacan grupos amino y grupos oxidados<sup>45</sup>.

### iii. Objetivos

Sobre la base de todo lo anterior se plantea como objetivo general de este trabajo de investigación estudiar la eliminación de pesticidas en medio acuoso utilizando catalizadores a base de óxido de titanio soportados en tejidos comerciales. Más concretamente, se estudiará el efecto de diferentes parámetros que pueden afectar en la adsorción y fotodegradación de imidacloprid en fase acuosa.

Para alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Preparar catalizadores a base de óxido de titanio soportado en tejidos carbonizados de procedencia industrial.
- Preparar catalizadores a base de óxido de titanio soportado en tejidos carbonizados de procedencia industrial, previa modificación de la química superficial mediante tratamientos de oxidación.
- Estudiar la eficiencia fotocatalítica para la eliminación de una molécula conocida como imidacloprid con los catalizadores previamente preparados.
- Caracterizar los materiales elaborados tanto en cuanto a sus propiedades estructurales como texturales.

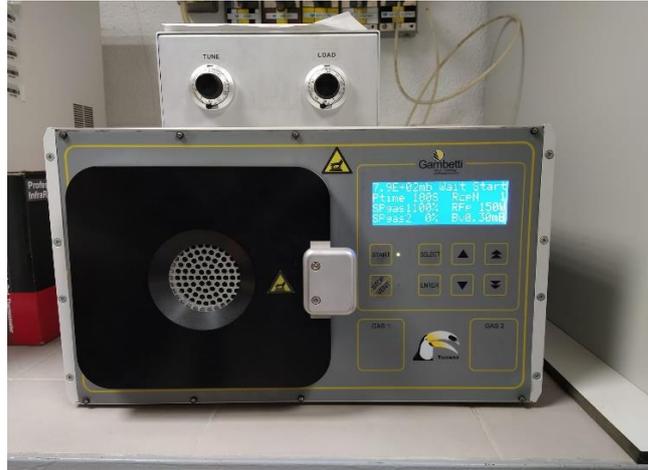
A continuación, se describen el procedimiento experimental para la preparación de las muestras utilizadas, las diferentes técnicas de caracterización empleadas para obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas de los soportes y de los catalizadores, además del sistema experimental utilizado para la realización de los ensayos fotocatalíticos.

## 2. Procedimiento experimental

### 2.1. Preparación de los soportes

Para la elaboración de los catalizadores se ha utilizado como soporte un tejido carbonizado proporcionado por la Fabrica Española de Confecciones S.A (FECSA). Al tejido original, se le ha realizado un tratamiento de oxidación mediante plasma con el fin de modificar su química superficial. El objetivo de dicho tratamiento de oxidación es doble, por un lado, favorecer el anclaje del  $\text{TiO}_2$  y, por otro lado, intentar modificar la actividad fotocatalítica del soporte como se ha podido encontrar en la literatura<sup>46</sup>.

Previamente a la oxidación, se cortaron varias porciones de 4x4 cm del tejido original y se lavaron vigorosamente con agua destilada. Posteriormente, se secaron a 60°C durante 24 horas para conseguir la eliminación de la mayor cantidad de agua posible. Cabe mencionar que, al tratarse de tejidos, se escogió la temperatura de 60°C para evitar modificaciones de las muestras seleccionadas. Para la oxidación del tejido original se utilizó un equipo de plasma Tucano COL-1B-MF (*Figura 5*). Este modelo presenta dos líneas de gases con dos controladores de flujo con válvulas de aguja. Además, posee un sistema de radiofrecuencia (RF) de 13,56 MHz y una fuente de alimentación de 500 W. La cámara donde se introduce la muestra posee un volumen de 5,5 L y un diámetro de 15 cm.



**Figura 5:** Equipo Tucano COL-1B-MF

Las condiciones experimentales para la oxidación del tejido original mediante plasma se recogen en la *Tabla 2*. Cabe mencionar que el tiempo indicado en la *Tabla 2* ha sido el utilizado para oxidar cada una de las caras de la muestra. Además, el parámetro *Bv* indica el nivel de vacío que se encuentra en la cámara, necesario para comenzar con el proceso de oxidación y la última columna se refiere a la presión a la cual se introduce el flujo de oxígeno.

**Tabla 2:** Condiciones experimentales para la oxidación del tejido original.

<b>Tiempo</b> (s)	<b>Gas 1</b> (O <sub>2</sub> ) (%)	<b>Gas 2</b> (%)	<b>RFp</b> (W)	<b>Bv</b> (mbar)	<b>Stanby</b> (s)	<b>Presión</b> (atm)
180	100	0	150	0,30	0,05	1 ó 2

Una vez que se prepararon todos los soportes (oxidado y sin oxidar), se llevó a cabo el proceso de deposición con TiO<sub>2</sub>.

## 2.2. Deposición de TiO<sub>2</sub> sobre los soportes

Los catalizadores fueron preparados por dos métodos: (i) impregnación con exceso de disolución, y (ii) deposición mediante pulverizado. Para realizar la deposición, se utilizó una disolución acuosa de TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa) de concentración adecuada para obtener un 2,5 % en peso de TiO<sub>2</sub>. A continuación se detalla cada método utilizado.

### 2.2.1 Método de impregnación con exceso de disolución.

Los tejidos oxidados y sin oxidar, previamente lavados y secados, fueron sometidos a impregnación. Con el fin de obtener una concentración en peso de 2,5% de  $TiO_2$  se utiliza la siguiente ecuación (ec. 7) para determinar la cantidad necesaria del  $TiO_2$  que se debe incorporar a los soportes.

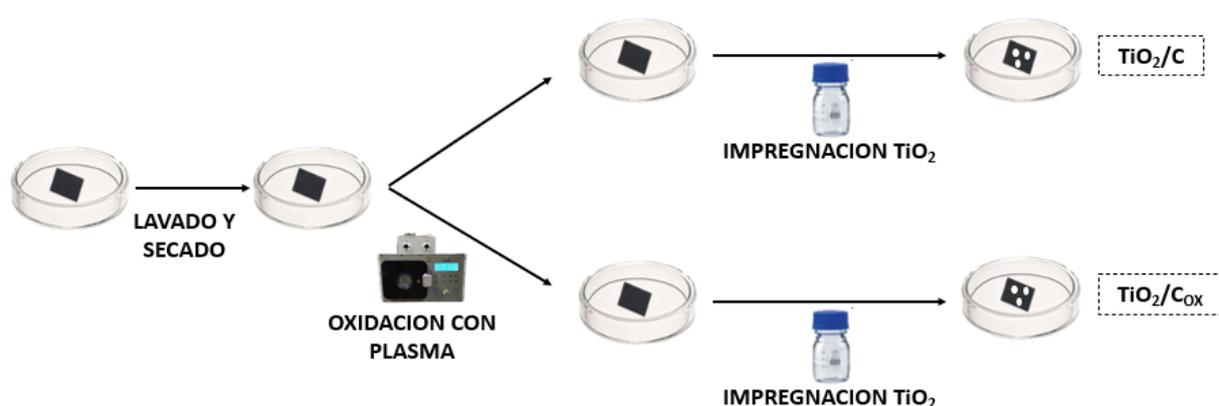
$$2,5\% \text{ wt } TiO_2 = \frac{m_{TiO_2}}{m_{tejido} + m_{TiO_2}} * 100 \text{ (ec. 7)}$$

Se decidió utilizar el  $TiO_2$ -P25 debido a que, como previamente se ha mencionado en la introducción, ya existen algunos estudios que han obtenido buenos resultados en diferentes estudios fotocatalíticos<sup>41</sup>.

Para realizar la impregnación mediante el método de exceso de disolución, inicialmente se adiciona la cantidad previamente pesada de  $TiO_2$  en 25 ml de agua destilada mediante agitación para favorecer la completa dispersión de  $TiO_2$ .

Una vez preparadas las dispersiones, se introdujeron las telas y se dejaron reposar a 50°C durante 24 horas, para asegurar una buena impregnación del  $TiO_2$  sobre las fibras de los diferentes tejidos. Transcurridas las 24 horas, los tejidos fueron secados en estufa a 60°C durante 12 horas.

A continuación, en la *Figura 6*, se muestra un breve esquema que recoge todo el proceso experimental que se lleva a cabo durante este apartado:



**Figura 6:** Esquema de la impregnación mediante el método de exceso de volumen

### 2.2.2. Método por pulverización

En el caso de la deposición mediante el método de pulverizado, una cantidad adecuada de  $\text{TiO}_2$  (ec. 7) para obtener 2,5 % en peso de  $\text{TiO}_2$  ha sido pesada y se dispersa en 3 ml de agua. Como esta cantidad de disolvente es muy pequeña se utiliza un equipo de ultrasonidos para facilitar dicha dispersión.

Una vez preparada la disolución, se introduce en un “*spray*” que permite la correcta pulverización sobre el soporte. Para ello, los tejidos sin oxidar y oxidado, previamente lavados y secos, se introducen en una placa de vidrio plana y se rocía la disolución de  $\text{TiO}_2$  sobre ambas caras del tejido. Cabe mencionar que, a fin de garantizar que ambas caras del tejido han recibido la misma cantidad de la P25, se pulverizan 1,5 ml en una de las caras, se le da la vuelta al tejido y se rocía la disolución restante.

Finalmente, se seca en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 12 horas para eliminar la humedad. A continuación, en la *Figura 7* se resume un esquema del proceso llevado a cabo.



**Figura 7:** Esquema de la deposición mediante el método de pulverizado

Una vez preparadas las muestras que serán objeto de estudio del presente trabajo, se las nombran, como se indica en la *Tabla 3*.

*Tabla 3: Clasificación y nomenclatura de las muestras preparadas*

<b>Tipo de tejido</b>	<b>Abreviatura</b>
<b>Tejido carbonizado original sin oxidar</b>	C
<b>Tejido carbonizado original oxidado</b>	Cox
<b>Tejido carbonizado sin oxidar impregnado en exceso de volumen</b>	2,5% TiO <sub>2</sub> /C (EV)
<b>Tejido carbonizado oxidado impregnado en exceso de volumen</b>	2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (EV)
<b>Tejido carbonizado sin oxidar modificado mediante pulverización</b>	2,5% TiO <sub>2</sub> /C (P)
<b>Tejido carbonizado oxidado modificado mediante pulverización</b>	2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (P)

Finalizado el proceso de deposición, todos los materiales fueron caracterizados mediante numerosas técnicas para comprobar que la impregnación se había llevado a cabo de manera efectiva. El objetivo era analizar cómo el óxido de titanio está distribuido en los soportes (telas), así como su concentración y cristalinidad. Las técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades físico-químicas de los soportes y de los catalizadores han sido adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, difracción de rayos X (DRX), microfluorescencia de rayos X ( $\mu$ FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG/DTA) y espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis).

### 3. Técnicas de Caracterización

En este estudio se han utilizado distintas técnicas para obtener información sobre las características físico-químicas de los soportes y de los fotocatalizadores. El contenido metálico (titanio) de los catalizadores fue determinado mediante microfluorescencia de rayos X ( $\mu$ FRX) y análisis termogravimétrico (TG/DTA). Las características estructurales y químicas fueron determinadas usando adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis). A continuación, se describe brevemente el principio físico-químico en el que se basan las diferentes técnicas empleadas, así como los dispositivos experimentales y las condiciones de operación.

### 3.1. Análisis termogravimétrico (TG/DTA)

El análisis termogravimétrico (TGA, del inglés “*Thermogravimetric Analysis*”) permite registrar de forma continua la variación de masa que experimenta una muestra a medida que aumenta la temperatura. De esta forma se obtiene información tanto sobre la humedad retenida por las muestras como de su estabilidad con la temperatura.

En este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar el contenido real de óxido de titanio presente en los catalizadores. El equipo empleado fue un TG-DSC2 de la marca METTLER-TOLEDO, a presión atmosférica y en flujo de nitrógeno (100 mL/min), desde temperatura ambiente hasta 800°C y a una velocidad de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos por TG/DTA que se muestran en esta Memoria de Trabajo de Máster han sido realizados en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

### 3.2. Microfluorescencia de rayos X (μFRX)

La microfluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que permite determinar la composición química de una muestra, analizando la emisión de rayos X de los diferentes elementos presentes en la misma al ser excitada con una radiación electromagnética adecuada. Esta técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de rayos X generada al excitar la muestra con una fuente de rayos X de alta energía o con rayos gamma<sup>47</sup>. Con esta técnica es posible determinar los elementos comprendidos entre el oxígeno y el uranio, tanto en muestras sólidas como en líquidos. Asimismo, mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar análisis cuantitativos. En este trabajo de investigación se ha utilizado el equipo Orbis Micro-XRF Analyzer de EDAX. Los resultados obtenidos por μFRX que se muestran en esta Memoria han sido realizados en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

### 3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El método clásico para conocer detalladamente la naturaleza física de las superficies de los sólidos es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Se presenta como una mejora a la resolución de la microscopía óptica, limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar al de la luz.

Para obtener una imagen mediante esta técnica la superficie de la muestra sólida se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones muy fino focalizado o con una sonda adecuada. El rastreo programado consiste en un haz de electrones que barre la superficie en línea recta (dirección x), luego vuelve a la posición inicial y por último es desplazado hacia abajo (dirección y) un incremento establecido. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z). Estas señales incluyen electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones. La señal se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en una imagen. El proceso mencionado se repite hasta que el área de la superficie que interesa es barrida.

Esta técnica proporciona información morfológica sobre la superficie de los sólidos y mediante el mapeo de la superficie de la muestra, permite conocer la distribución del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie de los tejidos empleados en este trabajo tras el proceso de impregnación<sup>48</sup>.

Las imágenes SEM se llevó a cabo en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante, en el equipo Hitachi S3000N.

### 3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X se utilizan para identificar y caracterizar las fases cristalinas de un compuesto. Esta técnica aporta información acerca de la estructura y la posición de los átomos en la red cristalina. Aunque se puede sacar mucha información al respecto de la cristalinidad de un sólido analizado, esta técnica está delimitada dado que no es capaz de analizar fases cristalinas que posean tamaños inferiores a 4 nm<sup>47</sup>.

Por otro lado, puede emplearse la ecuación de Scherrer (ec. 8) para calcular el tamaño cristalino promedio de la titania presente en la superficie de los soportes. Esta ecuación relaciona el tamaño cristalino con la anchura a mitad de altura del pico de mayor intensidad del difractograma de rayos X.

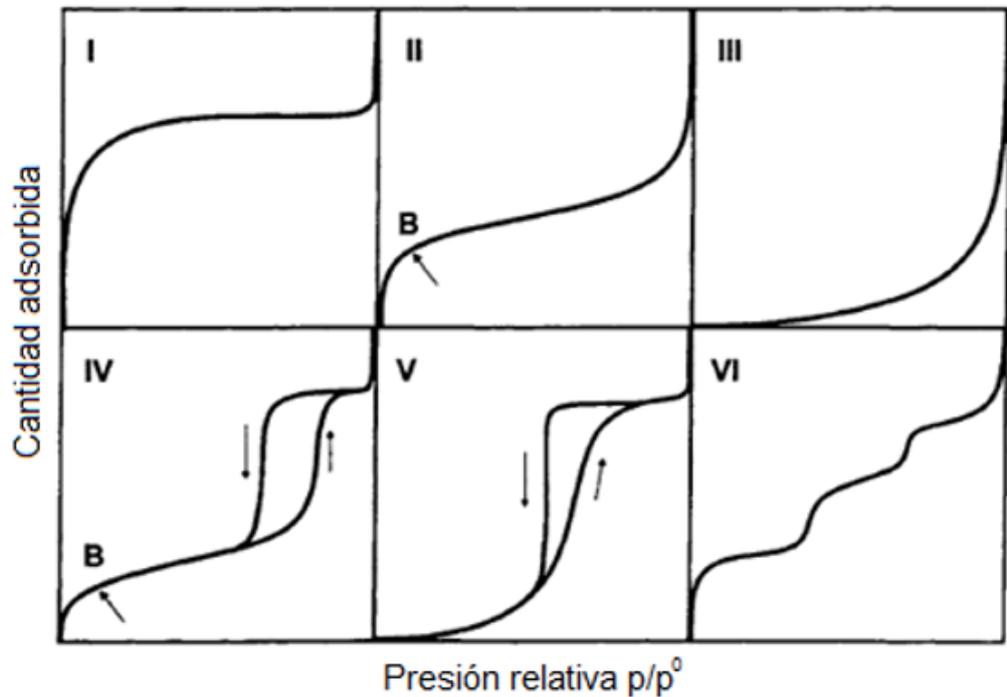
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{ec. 8})$$

Donde  $D$  es el tamaño cristalino,  $K$  el factor dimensional (para la titania es de 0.9),  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la línea en la que la intensidad es máxima y  $\theta$  es el ángulo de Bragg <sup>49</sup>.

El análisis por DRX se llevó a cabo en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Las muestras enviadas fueron analizadas en un difractómetro marca *Bruker*, modelo D8-Advance, provisto de un generador de rayos X *KRISTALLOFLEX K 760-80F* que suministra, en condiciones estándar de medida, una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA (1,6 kW de potencia) a un tubo de rayos X de ánodo de cobre con espejo *Göbel* para análisis de muestras no planas. Se ha empleado una velocidad de barrido de 1 °/min, con un incremento de paso de 0,05 °, un tiempo de parada por paso de 3 segundos y un barrido angular de  $2\theta = 20$  a 80 °.

### 3.5. Adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C

Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización textural de materiales porosos. El análisis se basa en calcular la cantidad de gas que el material adsorbente es capaz de adsorber mediante la medición de diferencias de presión en un volumen constante, calibrado, y a una temperatura conocida. Las isothermas de adsorción se definen como la variación de la cantidad adsorbida de gas, expresada en mmol/g o cm<sup>3</sup>/g frente a la presión relativa del adsorbato, a una temperatura constante. A partir de las formas obtenidas de las isothermas se puede obtener información acerca del mecanismo de adsorción que está ocurriendo. Los diferentes tipos de isothermas según la IUPAC (1985), se encuentran en la *Figura 8*<sup>47</sup>.



**Figura 8.** Clasificación de las isothermas de adsorción de gas según la IUPAC.

- Tipo I: se trata de la isoterma característica de materiales microporosos, se corresponde con el modelo de Langmuir de adsorción en la monocapa. La cantidad adsorbida aumenta rápidamente a bajas presiones relativas y alcanza un valor constante.
- Tipo II: característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporos, que permiten la formación de multicapas. El punto B indica el final de la adsorción en monocapa.
- Tipo III: Es una isoterma muy poco común, característica de interacciones adsorbente-adsorbato muy débiles. A diferencia de las anteriores, esta isoterma tiene forma convexa.
- Tipo IV: es equivalente a la Tipo II, pero con ciclo de histéresis. Al aumentar la presión relativa, se produce una adsorción inicial de una monocapa de moléculas. A presiones relativas superiores se van acumulando capas sucesivas de moléculas adsorbidas y llega un momento en que se produce condensación capilar. Es característica de sólidos mesoporosos.
- Tipo V: Equivalente a III, pero con ciclo de histéresis. Ocurre cuando hay baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

- Tipo VI: es una isoterma muy poco habitual en la que se produce un aumento en escalera. Es característica de sólidos con una superficie muy homogénea y adsorbatos no polares, donde la adsorción se produce capa a capa.

Para la realización de isotermas de N<sub>2</sub> a -196°C hasta 1 bar de presión, se ha utilizado un equipo volumétrico automático (LMA sorb) fabricado en el Laboratorio de Materiales Avanzados (LMA), que se muestra en la *Figura 9*.



**Figura 9.** Equipo de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C del laboratorio LMA.

El funcionamiento del equipo se detalla a continuación. Inicialmente se inyecta una cierta cantidad de N<sub>2</sub> en la cruceta (Manifold) de volumen conocido hasta una cierta presión (P<sub>1</sub>). Seguidamente se abre la válvula y se produce un descenso de presión por la expansión hasta P<sub>2</sub>. Sabiendo estas dos presiones se puede calcular los moles que se habrán introducido en la celda.

$$n_{c,i} = (P_1 - P_2) \cdot \frac{v_m}{RT_m} \quad (\text{ec. 9})$$

Donde n<sub>c,i</sub> son los moles iniciales en la celda, V<sub>m</sub> es el volumen de la cruceta (o Manifold), R es la constante de los gases ideales y T<sub>m</sub> temperatura del Manifold.

A continuación, se cierra la válvula y se espera a que la adsorción llegue al equilibrio y se mide la presión para poder calcular los moles que habrá en la celda después de la adsorción del material.

$$n_{c,eq} = P_{eq} \cdot \frac{v_c}{RT_c} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde  $n_c$ , son los moles después de alcanzar el equilibrio en la celda,  $P_{eq}$  es la presión en el equilibrio en la celda,  $V_c$  es el volumen de la celda y  $T_c$  temperatura en la celda.

De esta manera, por diferencia, pueden sacarse los moles adsorbidos:

$$n_{ads} = n_{c,i} - n_{c,eq} \quad (\text{ec. 11})$$

Para realizar la isoterma de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , es necesaria una previa desgasificación de la muestra para eliminar la humedad y/o especies adsorbidas que pueda tener. La desgasificación se realizó a  $120^\circ\text{C}$  durante 12h en condiciones de vacío, con una rampa de temperatura de  $5^\circ\text{C}$ .

Uno de los aspectos más importantes en la realización de esta técnica es asegurarse de que las isotermas de adsorción se realizan en condiciones de equilibrio.

Para la interpretación de las isotermas de  $N_2$  de los materiales estudiados se ha utilizado la ecuación B.E.T y la de Dubinin-Radushkevich (D-R).

La ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET) fue desarrollada para tener en cuenta la adsorción en multicapa, ya que en el modelo de Langmuir no la considera. Esta ecuación supone una superficie homogénea y que el calor de adsorción no varía de capa a capa de manera que coincide con el calor latente de condensación. Además, a presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas es infinito. La ecuación linealizada se presenta a continuación (ec. 12):

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{ec. 12})$$

Donde,  $P/P_0$  es la presión relativa en el equilibrio,  $n_m$  es la cantidad de moléculas adsorbidas en la monocapa,  $n$  es la cantidad adsorbida y  $C$  es un parámetro adimensional.

A partir de esta ecuación se obtiene el valor de  $n_m$  y, aplicando la ec. 13, se puede calcular el área superficial BET ( $S_{BET}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )).

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-18} \quad (\text{ec. 13})$$

Donde  $A_m$  es el área ocupada por una molécula de nitrógeno ( $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ ) y  $N_A$  es el número de Avogadro.

Como ya se ha comentado, además de determinar su superficie específica, es necesario conocer el volumen de microporos. Para ello se utiliza la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R), la cual considera la existencia de superficies equipotenciales que delimitan diversos espacios de adsorción. La ecuación previamente mencionada presenta la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - D \cdot \log^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{ec. 14})$$

Donde  $V$  es el volumen específico de nitrógeno adsorbido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $V_0$  es el volumen total de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) y  $D$  es una constante que está relacionado con el tamaño del poro y la energía de interacción. Representando valores se obtiene una línea recta cuya ordenada en el origen es el  $\log V_0$ , que permite obtener el volumen de microporos.

Para poder calcular el volumen de mesoporos, es necesario conocer el volumen total de poros  $V_T$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), que es el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido a  $P/P_0 \approx 0,95$ . A partir de este valor y restándole el valor obtenido anteriormente de volumen de microporos, se consigue el valor del volumen de mesoporos del material.

### 3.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. También es posible realizar este análisis midiendo la reflectancia difusa, en vez de la cantidad de luz absorbida, normalmente utilizada para muestras sólidas.

La reflectancia difusa es definida como la fracción de radiación incidente que ha sido reflejada en todas direcciones por la muestra. El espectro que se obtiene posee un porcentaje de reflectancia frente al valor de longitud de onda utilizado. Se fija como 100% de reflectancia la que se obtiene para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda que se hayan utilizado, generalmente esta referencia es  $\text{BaSO}_4$ <sup>50</sup>.

El UV-vis puede ser empleado para distintas aplicaciones donde se puede citar: la determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas y de metales que se encuentren en un compuesto de coordinación, la medición de colores y, lo que es de interés en este trabajo, el análisis de semiconductores.

Se ha utilizado el UV-vis en los materiales estudiados en este trabajo con el fin de observar si son activos fotocatalíticamente en el rango que está dentro del UV-vis. Para ello, se representa la absorbancia frente a la longitud de onda y se evalúa el comportamiento de cada muestra con el fin de compararlas con la muestra de TiO<sub>2</sub>/P25.

Otra aplicación que se puede encontrar para la espectroscopía UV-Vis es el cálculo del “band gap” a partir de las curvas que se representarán previamente mediante el método de Tauc Plot, en el que se hace una representación gráfica relacionando la absorbancia de las muestras con la energía de los fotones que inciden en la muestra, de acuerdo con la ec. 15.

$$\alpha \cdot h \cdot v = A(h \cdot v - E_g)^n \text{ (ec. 15)}$$

Donde:

- $\alpha$  se corresponde con el valor del coeficiente de absorción,
- $h\nu$  es la energía absorbida,
- A es una constante de absorción,
- $E_g$  es la energía del “band gap”,
- n es una constante que varía dependiendo de la transición que se lleve a cabo, 1/2 (transición directa), 2 (transición indirecta).

Para el cálculo del valor del coeficiente de absorción lo que se debe hacer es aplicar la ec. 16.

$$\alpha = -\ln R \text{ (ec. 16)}$$

En la que R corresponde con el valor de la reflectancia medida en tanto por 1.

Para el caso de semiconductores se utiliza el valor de  $n = 1/2$ . Posteriormente se realiza la representación de  $(\alpha \cdot h \cdot v)^2$  frente a  $(h \cdot v)$ . Al analizar la curva obtenida, se observará una curva que posea una zona lineal y otra zona que sea no lineal. A partir de la

interpolación de la zona lineal se puede obtener el valor del “band gap” de la muestra obteniendo el valor de la recta que corta con el eje de abscisas debido a que ese es el punto en el que la absorbancia es nula, que se da en el punto  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = 0$ .<sup>50</sup>

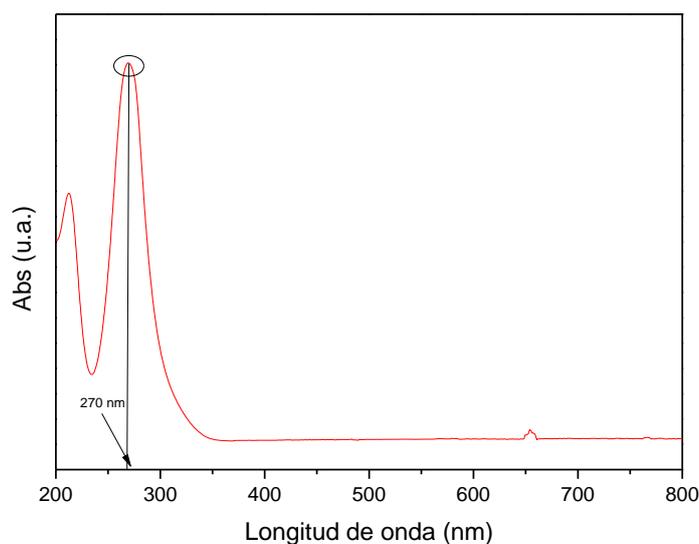
El espectrómetro UV-Vis utilizado en este trabajo ha sido de la marca comercial Jasco V-670, de doble haz, que cubre el rango de longitudes de onda de 190 a 2700 nm. El equipo dispone de un monocromador único con doble red, una para la región UV-Vis (1200 surcos/mm) y otra para la región NIR (300 surcos/mm). Los detectores son un tubo fotomultiplicador para la región UV-Vis. Las fuentes utilizadas son una lámpara de deuterio (190 a 350 nm) y una lámpara halógena (330 a 2700 nm). El rango de longitudes de onda en el que se ha realizado el espectro abarca desde los 200 nm hasta los 700 nm, con una velocidad de barrido de 400 nm/min y con un intervalo entre los datos de 1 nm.

## 4. Ensayos fotocatalíticos

En este apartado se dedica a explicar cómo se han realizado los ensayos fotocatalíticos en medio acuoso. Cabe destacar que, además de la capacidad de degradación del imidacloprid mediante fotocátalisis, se va a estudiar el proceso de adsorción en los materiales preparados en este trabajo. Hay que mencionar que es necesario conocer la capacidad de adsorción dado que, en el caso de los carbones, o más concretamente en el caso del presente trabajo, los tejidos carbonizados, ambos procesos ocurren simultáneamente, es decir, tanto la adsorción como la degradación por fotocátalisis. Por esto, para determinar la cantidad de imidacloprid que ha sido degradada mediante fotocátalisis, es necesario conocer, a priori, la capacidad eliminada por adsorción.

### 4.1. Identificación y cuantificación de Imidacloprid

Para la cuantificación de imidacloprid se utiliza la técnica de espectroscopía UV-Vis. El equipo utilizado en este proceso ha sido el mismo que se utilizó en la parte experimental del presente trabajo. En primer lugar, se comprobó la longitud de onda a la que se puede detectar el imidacloprid. Para ello, se preparó una disolución de 100 ppm de imidacloprid y se midió en el equipo de UV-vis. En la *Figura 10* se puede observar que el valor máximo de absorbancia corresponde a un valor de longitud de onda de 270 nm, por lo que se utilizó dicho valor para la cuantificación de imidacloprid.



**Figura 10:** Obtención del valor de absorbancia máxima de imidacloprid a través del espectro completo.

En segundo lugar, una vez localizada la longitud de onda a la que se puede detectar el imidacloprid, se realizó una recta de calibrado para poder cuantificar el imidacloprid. Para ello, es necesario ayudarse de la ley de Lambert-Beer. Esta ley es una relación empírica entre la absorción de la luz y las propiedades del material que haya sido atravesado, siendo en este caso la concentración de la disolución. En la ec. 17 se puede observar la relación lineal que existe entre la concentración y la absorbancia.

$$A = \epsilon lc \quad (\text{ec. 17})$$

Donde A es la absorbancia, l es la longitud de la celda utilizada en la medida,  $\epsilon$  es la absorptividad molar y c la concentración de la disolución<sup>51</sup>. La absorbancia ha sido determinado mediante el programa de medición a una longitud de onda fija (270 nm) realizando 3 ciclos de medidas con un intervalo de 5 segundos entre cada una de ellas.

Para la obtención de la recta de calibrado se prepararon disoluciones de imidacloprid en el rango entre 1 y 100 ppm y se midieron con el equipo UV-Vis. Se observó que el intervalo en el que se cumple esta ley de linealidad corresponde al valor de concentración comprendido entre 1 y 50 ppm, por lo que se podrá cuantificar los valores de absorbancia que entren dentro de ese rango. En el momento que el valor obtenido sea superior a 50 ppm, habrá que diluir la muestra para poder cuantificarla.

## 4.2. Actividad catalítica

Para realizar los ensayos fotocatalíticos se utilizó el sistema experimental que se muestra en la *Figura 11*. Este reactor fotocatalítico tiene forma cilíndrica y está fabricado en acero, con un diámetro de 80 cm y una altura total de 1 m, siendo 70 cm la parte que incluirá las lámparas y 30 cm de parte electrónica (ambas separadas entre sí). Además, el reactor consta de un total de 24 lámparas de 18 W de potencia cada una, siendo 12 de UV-A (TL-D 18W BLB 1SL/25, Philips) y las otras 12 de VIS (MASTER TL-D Food 18W/79 SLV/25). En la *Figura 11* se puede observar que el interior del fotoreactor contiene un agitador magnético de 5 posiciones, cabe mencionar que de las 5 posiciones solamente se han utilizado 4 de ellas para llevar a cabo el experimento de fotocatalisis, en cada una de estas posiciones se puede encontrar un agitador magnético que asegura la agitación individual de cada una de las muestras. La actividad fotocatalítica se llevó a cabo utilizando 50 ml de una disolución de imidacloprid de 50 ppm y 30 mg de tejido. Los experimentos han sido realizados en un Erlenmeyer de 100 ml. Una vez preparadas las 4 muestras se colocan en los puestos del reactor fotocatalítico y se activa la agitación (200 rpm). Se van tomando alícuotas a determinados tiempos, hasta 6 horas de reacción, y se miden la absorbancia en el UV-Vis.



**Figura 11:** Imagen del interior del fotoreactor en funcionamiento.

El procedimiento experimental que se lleva a cabo para la determinación de la actividad fotocatalítica consta de varias etapas:

#### 4.2.1. Experimento en *Dark*

En este caso, se mide la capacidad de adsorción de los materiales con las condiciones que se encuentran dentro del reactor, pero en ausencia de luz. Para ello se lleva a cabo el experimento, pero sin encender ninguna de las lámparas. A este primer experimento se denomina como “*Dark*”.

#### 4.2.2. Experimento 12 UV

El siguiente experimento se realiza encendiendo las 12 lámparas UV-A. Al obtener los resultados de ambos experimentos lo que se busca es observar la diferencia entre los valores obtenidos del experimento “*Dark*” y los valores obtenidos en este último experimento, ya que dicha diferencia corresponderá con la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores.

Cabe mencionar que en el caso del experimento *Dark* y 12 UV se ha realizado un segundo ciclo de reacción con los fotocatalizados previamente utilizados para evaluar su rendimiento tras el ciclado.

#### 4.2.3. Experimento variación del pH

El siguiente experimento realizado ha sido comprobar la eficacia de la actividad fotocatalítica variando el pH inicial de la disolución (ligeramente ácido) hacia un pH más ácido y otro básico.

#### 4.2.4. Experimento variación de la masa

Una vez que se han realizado los experimentos anteriores se ha verificado la influencia de la variación de la masa en el rendimiento de los fotocatalizadores.

#### 4.2.5. Experimento simulación luz solar.

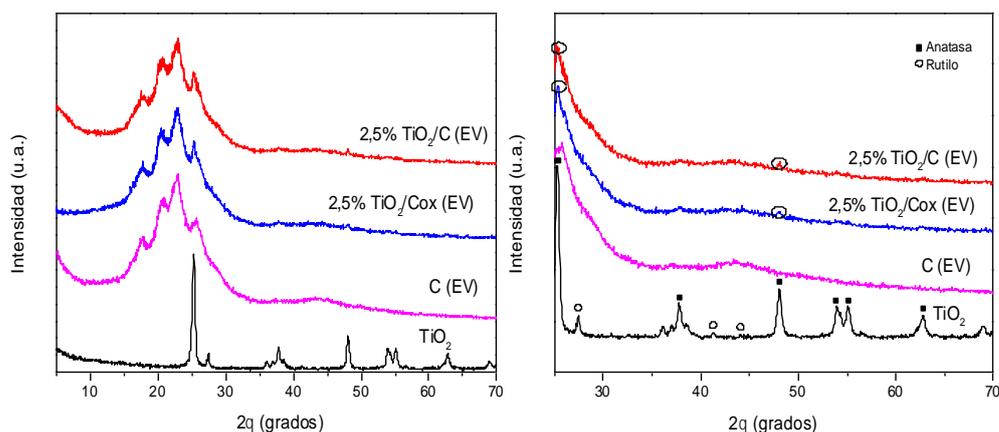
Por último, se realiza un experimento simulando las condiciones de luz solar. Para ello se enciende una sola de las lámparas de UV-A junto con 11 lámparas de luz visible. Esto se debe a que la luz solar está formada en gran parte por luz visible además de pequeñas proporciones de luz UV-A y luz infrarroja. Aunque no sea posible replicar de manera exacta las condiciones de la luz solar, debido a la falta de luz infrarroja, este modo de empleo era el que más se podría aproximar a una simulación de luz solar. Como ya se ha comentado en la introducción, el TiO<sub>2</sub> es activo principalmente en el rango del UV-A, pero, como se ha visto en la literatura<sup>52</sup> la presencia de átomos de carbón en las muestras

puede favorecer la actividad de la titania en el rango del visible, por lo que es interesante evaluar su actividad fotocatalítica bajo esas condiciones.

## 5. Resultados

### 5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

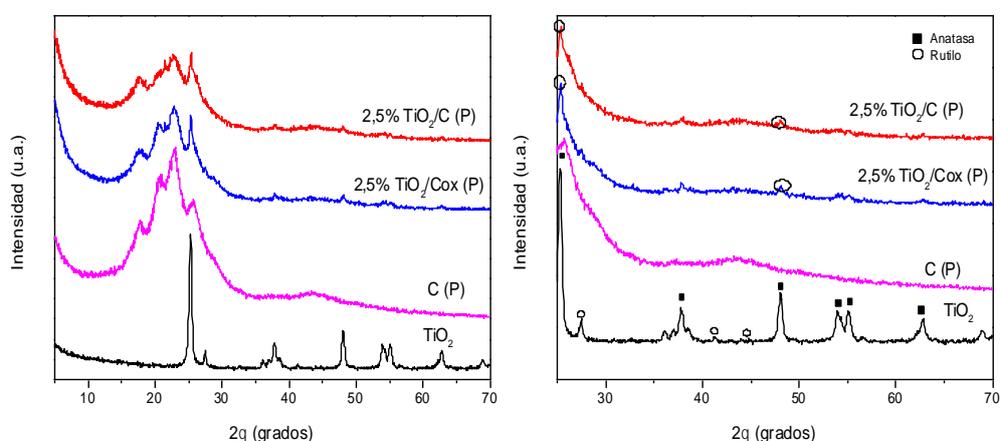
En este trabajo la técnica de DRX ha sido utilizada para estudiar la cristalinidad de las muestras tras los procesos de incorporación de Titania P25, y de esta forma poder analizar la naturaleza de la fase activa presente en superficie. Para ello se ha realizado una comparación entre los difractogramas de las muestras objeto de estudio en este trabajo con el difractograma característico de la Titania P25.



**Figura 12:** Difractogramas de los catalizadores preparados mediante el método de exceso de volumen (izquierda) y su ampliación (derecha).

En la *Figura 12 izquierda* se puede apreciar los difractogramas correspondientes al tejido carbonizado que ha sido impregnado mediante el método de exceso de volumen. Dichos difractogramas corresponden a la muestra de tejido carbonizado puro (C) y de los catalizadores (2,5% TiO<sub>2</sub>/C (EV) y 2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (EV)). Como se puede apreciar, la intensidad de los picos de la muestra de tejido carbonizado es muy superior en comparación a la de los picos correspondientes a las fases cristalinas de la Titania P25, además de que se produce un solapamiento entre los picos de la muestra original y del TiO<sub>2</sub>. A fin de facilitar el análisis de los difractogramas e identificar las fases de la Titania, se ha realizado la ampliación de la zona de interés, donde se encuentran los principales picos de TiO<sub>2</sub>, en el rango comprendido entre los 24° y los 70°, *Figura 12 derecha*. Tras

realizar la ampliación del difractograma se puede identificar la presencia de dos picos de mayor intensidad en las muestras que han sido impregnadas (2,5% TiO<sub>2</sub>/C (EV) y 2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (EV)) correspondientes al TiO<sub>2</sub>, más concretamente a la fase anatasa. Como previamente se ha visto en la introducción de este trabajo, la Titania P25 está formada por fase anatasa y rutilo en una proporción de 80/20 respectivamente, por lo que es de esperar que los picos que se puedan identificar en los difractogramas sean los de la fase anatasa, ya que presentan una mayor intensidad, como también se puede comprobar en el difractograma característico de la Titania P25. Estos picos se encuentran señalados en la ampliación realizada de la *Figura 12 derecha* y se pueden encontrar a 2θ de 26° y a 48°. Estos ángulos, como previamente se ha visto, corresponden a picos característicos de la fase anatasa de la Titania 25. Además, cabe destacar que se ha apreciado una baja intensidad de estos picos con respecto a la señal correspondiente al tejido carbonizado original. Dicho factor puede estar relacionado a la baja cantidad de TiO<sub>2</sub> incorporada en la superficie de la muestra (2.5 % en peso). Por otro lado, la presencia de estos picos confirma que el óxido de titanio está depositado en los soportes.



**Figura 13:** Difractogramas de los catalizadores preparados mediante el método de pulverización (izquierda) y su ampliación (derecha).

A continuación, se ha realizado el estudio de los difractogramas procedentes de las muestras de tejido carbonizado las cuales han sido preparadas mediante el método de pulverización *Figura 13*. Los resultados se comparan con las muestras que han sido preparadas mediante el método de exceso de volumen, es decir, la intensidad de las señales de la muestra original es superior a la Titania P25. Además, se puede apreciar que, en este caso, también se produce un solapamiento entre las señales, por lo que se va

a realizar el mismo procedimiento, es decir, se ampliará los difractogramas para conseguir identificar los picos característicos del TiO<sub>2</sub>. Al realizar la ampliación *Figura 13 derecha*, se pueden observar los picos correspondientes a la fase anatasa que se encuentran a 2θ de 26° y a 48°. La diferencia de este método de pulverización con respecto al método anterior es que en este caso los picos de TiO<sub>2</sub> parecen estar un poco más definidos y poseer una mayor intensidad, sobre todo el pico de 26°. Esto puede deberse a que con este método de pulverización la cantidad depositada de TiO<sub>2</sub> es superior a la que se obtiene con el método de exceso de volumen. Con este análisis se puede concluir que la cristalinidad de la muestra se ha mantenido aún después del proceso de impregnado utilizado.

Por otro lado, como se ha explicado previamente en el apartado de las técnicas de caracterización, el otro objetivo era utilizar la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño cristalino de la titania depositada en los tejidos. El problema principal que se encuentra reside en que las señales características del tejido original solapan con las señales de la titania, lo que dificulta obtener el valor de la anchura a mitad de altura, haciendo imposible obtener el tamaño cristalino.

## 5.2. Microfluorescencia de rayos X (μFRX)

Se ha utilizado la μFRX a fin de determinar la composición química en estos materiales. Mediante dicha técnica se puede apreciar el porcentaje en peso del óxido de titanio y de los demás componentes que se encuentran en la superficie de los soportes preparados. En la *Tabla 4* se muestra un resumen que abarca todas las muestras junto a sus respectivos compuestos.

**Tabla 4:** Porcentaje en peso de los óxidos metálicos obtenidos mediante μFRX.

Muestra	% wt TiO <sub>2</sub>	% wt ZnO	% wt SO <sub>3</sub>	% wt P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C	-	23,37	38,17	38,46
2,5% TiO <sub>2</sub> C (EV)	45,24	16,63	20,49	17,64
2,5% TiO <sub>2</sub> Cox (EV)	36,73	17,76	22,56	22,95
2,5% TiO <sub>2</sub> C (P)	79,82	20,18	-	-
2,5% TiO <sub>2</sub> Cox (P)	56,62	9,19	16,71	17,48

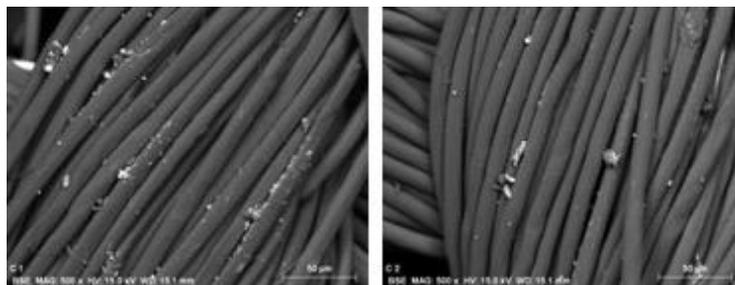
Se puede observar en la *Tabla 4* que los catalizadores elaborados poseen además de óxido de titanio otros óxidos. En el tejido original (C) se puede detectar la presencia de compuestos como son ZnO, SO<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la presencia de estos compuestos puede estar relacionada tanto con el proceso de carbonizado y activación necesaria para la obtención

de este tejido, como con el proceso de lavado de las telas. En el caso de las muestras impregnadas, se puede apreciar que el porcentaje del óxido de titanio con respecto al de los otros óxidos que se encuentran presentes en el tejido es más elevado. También cabe destacar que las muestras que no han sido previamente oxidadas presentan un porcentaje en peso de óxido de titanio superior al de las muestras que sí han sido oxidadas. Al comparar ambos métodos de deposición se puede observar que el porcentaje en peso de óxido de titanio es mayor cuando se aplica el método de pulverizado, frente al obtenido para el método de exceso de volumen. Sin embargo, dicha técnica no se puede utilizar para determinar el porcentaje depositado real del óxido de titanio, y para eso, se utilizará la termogravimetría a fin de confirmar la efectividad de la deposición y la cantidad real de titania depositada.

### 5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

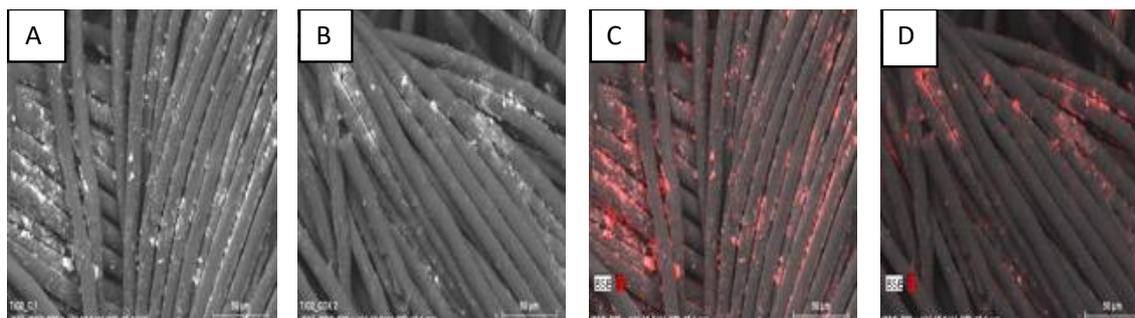
Esta técnica es muy útil dado que ayuda a obtener información de la morfología de la superficie de las muestras, además de mostrar la efectividad en la dispersión y distribución de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de las mismas. Al realizar la deposición de óxido de titanio, el principal problema que se ha planteado es cómo el mismo se distribuye en la superficie del soporte, es decir, del tejido. Mediante SEM se puede realizar un mapeo de la superficie del tejido y determinar cómo el óxido de titanio se ha distribuido en la superficie del soporte tras la realización de ambos métodos de incorporación.

En primer lugar, se realizará un pequeño análisis del tejido original (C) y posteriormente se analizarán las muestras obtenidas mediante los dos métodos de deposición.



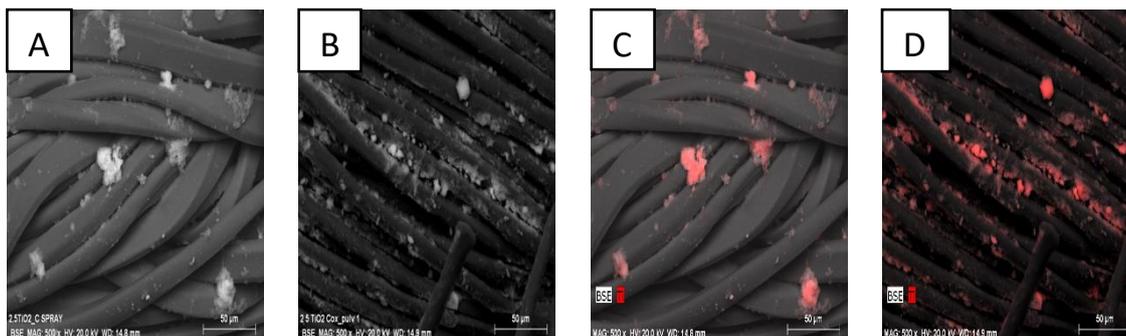
**Figura 14:** Imágenes SEM de los soportes originales sin recibir ningún tratamiento.

En la *Figura 14* se pueden observar las imágenes SEM obtenidas para la muestra original del tejido carbonizado. El primer aspecto que llama la atención es que el tejido original presenta imperfecciones en sus fibras y suciedad depositada sobre las mismas. El grado de agregación de las fibras y el diámetro de las mismas es homogéneo dentro del propio tejido, lo que puede favorecer el proceso de impregnación. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos mediante microfluorescencia de rayos X, donde se ha apreciado la presencia de otros óxidos en la superficie del tejido.



**Figura 15:** Imágenes SEM de los catalizadores utilizando como soporte las telas carbonizadas mediante el método de exceso de volumen: (A) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV), (B) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (EV), (C) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV) (mapping Ti) y (D) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (EV) (mapping Ti).

En la *Figura 15* se enseñan las imágenes de SEM para de los catalizadores utilizando como soporte las telas carbonizadas mediante el método de exceso de volumen. En la *Figura 15*, imágenes (A) y (B), muestras 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV) y 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (EV) respectivamente, se puede observar las mismas estructuras y entrelazados presentes en los tejidos originales, por lo que se confirma que dichas telas, en el proceso de impregnado por exceso de volumen no han sufrido daño estructural. La *Figura 15*, imágenes (C) y (D), corresponden a un mapeo de Ti realizado mediante EDX para las muestras 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV) y 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (EV), respectivamente. En el caso del catalizador 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV), *Figura 15* (C), presenta una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  en superficie que en el caso de la muestra 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (EV), *Figura 15* (D). Estos resultados concuerdan con los que se han obtenido en Microfluorescencia de rayos-X en la que se ha visto que el porcentaje en peso de la titania era superior para aquellas muestras que previamente no habían sufrido un proceso de oxidación. Por otro lado, también se debe resaltar la heterogeneidad en la distribución de Ti, *Figura 15*, indicando que la Titania P25 está bien distribuida, pero no de forma uniforme.



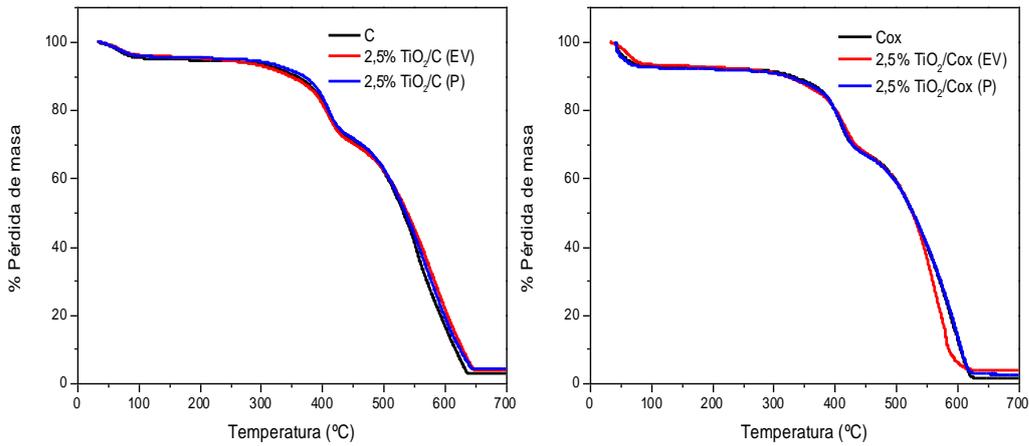
**Figura 16:** Imágenes SEM de los catalizadores utilizando como soporte las telas carbonizadas mediante el método pulverizado: (A) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P), (B) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (P), (C) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P) (mapping Ti) y (D) 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (P) (mapping Ti).

Una vez analizadas las muestras preparadas mediante la impregnación por exceso de volumen, se procederá a comentar las imágenes procedentes de las muestras preparadas mediante el método de pulverización. En la *Figura 16* (A) y (B) se pueden apreciar las imágenes procedentes de las muestras 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P) y 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (P) mientras que las imágenes (C) y (D) corresponden al mapeo realizado mediante EDX a fin de apreciar con más detalles como se ha distribuido el  $\text{TiO}_2$ . En las imágenes procedentes de la muestra 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P), *Figura 16* (A) y (C), se puede observar que la distribución de titanio es diferente, haciendo que el óxido de titanio esté concentrado en determinados puntos en vez de estar más distribuido con menores concentraciones. Para el caso de la muestra oxidada *Figura 16* (B) y (D) se vuelve a ver una distribución similar a la que se encontraba en las muestras obtenidas mediante el exceso de volumen.

Con todas estas imágenes obtenidas mediante SEM se puede concluir que la modificación de los tejidos por ambos métodos se ha conseguido llevar a cabo con éxito.

#### 5.4. Análisis termogravimétrico (TG/DTA)

El análisis termogravimétrico ha sido empleado con el objetivo de obtener información acerca del rendimiento de deposición de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de los tejidos teniendo en cuenta que la cantidad de  $\text{TiO}_2$  teórica en las deposiciones era de un 2,5% en peso. En el análisis de estos resultados las muestras han sido divididas en dos grupos principales, las muestras que previamente han sufrido un tratamiento de oxidación y aquellas muestras que, por el contrario, no han sufrido dicho tratamiento.



**Figura 17:** Representación de la pérdida de masa en función de la temperatura para las muestras sin oxidar (izquierda) y para las muestras oxidadas (derecha).

En la *Figura 17* pueden apreciarse los resultados obtenidos para las muestras sin tratamiento de oxidación (izquierda) y para las muestras oxidadas (derecha). Se puede apreciar un comportamiento similar en todas las muestras.

A bajas temperaturas (0 a 120°C) se aprecia una pérdida de masa correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra. Por otro lado, al llegar a la barrera de los 350°C se observa una pendiente muy pronunciada, lo que indica un incremento de la pérdida de masa, correspondiente con la degradación del soporte.

Si se mira más detenidamente la zona en la que se produce el aumento de la degradación del soporte (350 a 650°C), se puede apreciar claramente dos intervalos en los que la pérdida de masa es mayor que en otros puntos de la gráfica. El primer intervalo se encuentra en el rango de temperaturas que va desde los 400°C hasta los 420°C, el segundo intervalo se encuentra desde los 480°C hasta los 640°C aproximadamente. La existencia de dos intervalos con pendientes diferentes puede indicar que la degradación del soporte se ha producido en dos etapas distintas. En una primera etapa se habría degradado parte del soporte más volátil mientras que en la segunda se habría producido la degradación de aquellos componentes del soporte más resistentes. Cabe recordar que como previamente se ha visto en la Microfluorescencia de Rayos-X en la muestra de tejido original podíamos encontrar diferentes compuestos como sulfatos y fosfatos, los cuales pueden ser los responsables de la presencia de dos intervalos de pérdida de masa.

Por otro lado, haciendo un análisis más detallado de la *Figura 19*, también se puede observar que los porcentajes de residuos de las muestras impregnadas son superiores a las muestras originales, este hecho se relaciona con la presencia de la titania en los soportes. Así, el porcentaje de masa de  $\text{TiO}_2$  en las muestras se puede obtener mediante la diferencia entre la masa final de la muestra original y la masa de las muestras impregnadas, siguiendo la ec. 18:

$$m_{\text{final m.i.}} - m_{\text{final m.o.}} \quad (\text{ec. 18})$$

En la *Tabla 5* se puede apreciar un resumen de los datos de porcentaje en masa obtenido para cada una de las muestras:

**Tabla 5:** Porcentaje en peso de los óxidos metálicos obtenidos mediante  $\mu\text{FRX}$ .

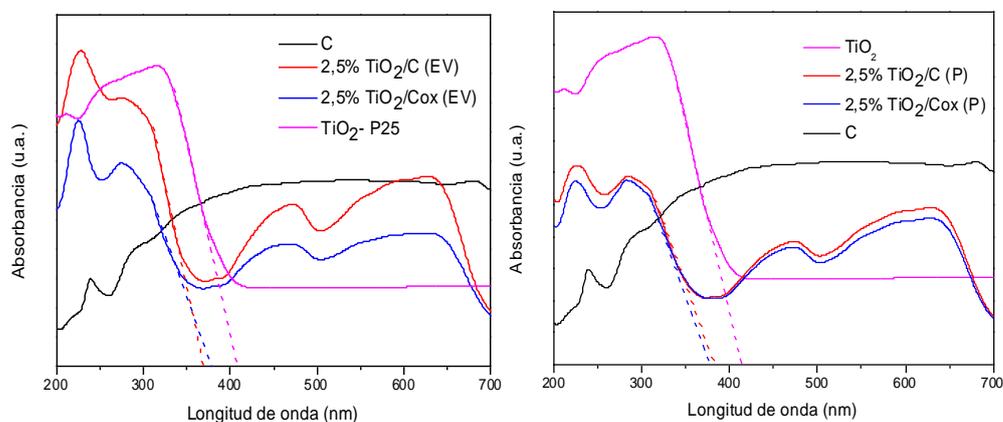
	% en peso final	%wt. $\text{TiO}_2$
<b>C</b>	2,62	-
<b>2,5% <math>\text{TiO}_2/\text{C}</math> (EV)</b>	3,75	1,13
<b>2,5% <math>\text{TiO}_2/\text{C}</math> (P)</b>	4,01	1,33
<b>Cox</b>	1,16	-
<b>2,5% <math>\text{TiO}_2/\text{Cox}</math> (EV)</b>	2,16	1,00
<b>2,5% <math>\text{TiO}_2/\text{Cox}</math> (P)</b>	2,49	1,39

Al analizar los resultados de la *Tabla 5* se puede observar que por lo general la cantidad real que se ha conseguido depositar sobre los tejidos carbonizados es ligeramente superior al 1% en cada una de las muestras, siendo las muestras que mejores resultados presentan aquellas que han sido impregnadas mediante el método de pulverizado, mientras que las muestras impregnadas mediante el método de exceso de volumen presentan unos valores de % en peso de  $\text{TiO}_2$  inferiores a los obtenidos para el método de pulverizado.

### 5.5. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Como se ha mencionado en anteriores apartados, el objetivo final del presente trabajo es estudiar la fotodegradación de pesticidas presentes en fase líquida. Para ello, se debe comprobar cómo varía la actividad fotocatalítica de los catalizadores soportados sobre los tejidos carbonizados. Para eso es importante determinar el “*band gap*” de los catalizadores.

El “band gap” de la titania soportada sobre los tejidos carbonizados oxidados o no, se ha determinado mediante espectroscopia ultravioleta visible, de acuerdo con estudios previos de la literatura<sup>50</sup>. Cabe destacar que se va a comparar los resultados obtenidos con el de la Titania P25.



**Figura 18:** Espectros UV-Vis para la serie de muestras preparadas mediante el método de exceso de volumen (izquierda) y mediante el método de pulverización (derecha).

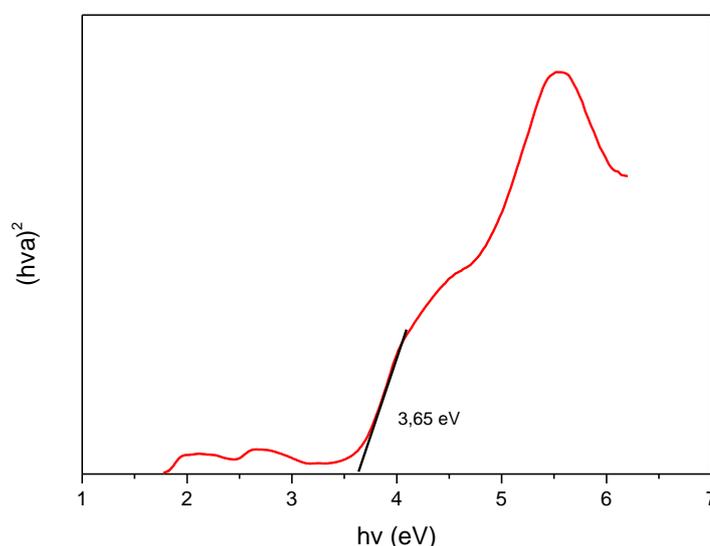
En la *Figura 18* se puede observar el espectro UV-Vis para las muestras del tejido carbonizado para las cuales se ha depositado titania mediante diferentes métodos (método de exceso de volumen (izquierda) y mediante el método de pulverización (derecha)), además de los espectros característicos de la titania P25 y de la muestra original (C). Se puede apreciar que el espectro del TiO<sub>2</sub> posee valores de absorbancia en el rango de 200 a 410 nm aproximadamente. Por otro lado, para el tejido original de las muestras se encuentra una absorción que va desde los 270 nm hasta el final del espectro, 700 nm.

En el caso de los espectros de las muestras que han sido impregnadas mediante el método de exceso de volumen, *Figura 18 (izquierda)*, se observa un solapamiento los espectros característicos del tejido original (C) y de la titania P25, haciendo que las muestras presentes valores de absorbancia muy elevadas en el rango característico de absorción de la titania, lo que nos indica que dichas muestras pueden mostrar una actividad muy interesante al ser utilizadas como fotocatalizadores en posteriores experimentos.

Por otro lado, para las muestras impregnadas mediante el método de pulverización, *Figura 18 (derecha)*, se observa una morfología similar a las obtenidas anteriormente, pero con la diferencia de que los valores de absorbancia son bastante inferiores a los

obtenidos en las muestras comentadas previamente. Esto es debido a que las muestras han sido analizadas en diferentes etapas de este trabajo lo que puede afectar a los resultados obtenidos mediante dicha técnica.

Mediante tratamiento de datos, a partir del método de Tauc Plots previamente explicado en este mismo trabajo, se puede calcular los valores de energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, este valor es más conocido como “band gap”. Este valor es muy importante ya que nos indicará la energía que sería necesaria para que las muestras sean activas fotocatalíticamente. En la *Figura 19* se puede observar un ejemplo de cómo se han obtenido estos valores del “band gap” a partir de las gráficas previamente explicadas, en la *Tabla 6* se puede ver un resumen de estos valores.



**Figura 19:** Método de obtención del “band gap” para la muestra 2,5% TiO<sub>2</sub> (EV).

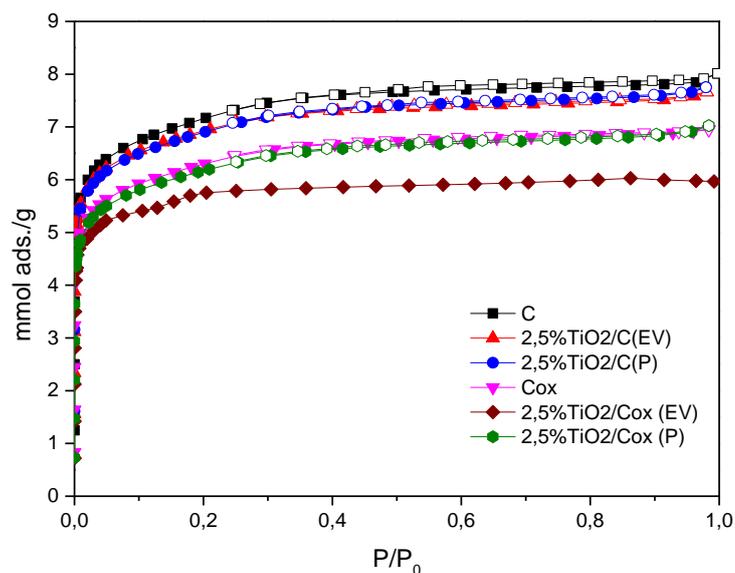
**Tabla 6:** Resumen de los valores de “band gap” para las muestras.

Muestra	Energía para superar el “band gap” (eV)
TiO <sub>2</sub>	3,20
2,5% TiO <sub>2</sub> /C (EV)	3,65
2,5% TiO <sub>2</sub> /C (P)	3,00
2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (EV)	3,64
2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (P)	3,01

En la *Tabla 6* se pueden comparar los valores obtenidos de energía necesarios para superar el “*band gap*”. Se puede observar que, para aquellas muestras que han sido impregnadas mediante el método de exceso de volumen el valor del “*band gap*” es superior al que podemos encontrar para el caso del valor de la titania P25. Sin embargo, estos valores no distan mucho del valor original de la muestra de TiO<sub>2</sub>, por lo que se podría pensar que, aunque se necesite un aporte energético mayor, estas muestras podrían ser activas fotocatalíticamente. Por otro lado, las muestras que han sido impregnadas mediante el método pulverizado presentan unos valores de “*band gap*” inferiores al reportado por la muestra original de titania P25, estos datos están de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía en la que se menciona que la presencia de átomos de C puede disminuir el valor del “*band gap*” del TiO<sub>2</sub>.

#### 5.6. Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, tanto de los soportes, como de los fotocatalizadores preparados. Dicha capacidad está generalmente asociada a las características texturales, determinadas por parámetros tales como el volumen de poros, el área superficial “aparente” y la distribución de tamaño de poros y cómo varían dichos parámetros con las diferentes modificaciones (oxidación e impregnación) realizadas sobre el tejido original. Los parámetros texturales de todas las muestras se obtuvieron gracias a los datos experimentales de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, *Figura 20* y *Tabla 7*, respectivamente.



**Figura 20:** Isotermas de adsorción de los fotocatalizadores preparados junto a los tejidos originales.

**Tabla 7:** Propiedades texturales de los tejidos estudiados en este trabajo.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOTAL</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
C	602	0,27	0,23	0,04
2,5% TiO <sub>2</sub> /C (EV)	571	0,28	0,23	0,05
2,5% TiO <sub>2</sub> /C (P)	577	0,27	0,23	0,04
Cox	524	0,24	0,20	0,04
2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (EV)	482	0,21	0,18	0,03
2,5% TiO <sub>2</sub> /Cox (P)	510	0,24	0,19	0,05

Al analizar las isotermas obtenidas en la *Figura 20* se puede observar que todas las muestras poseen una morfología similar, se tratan de isotermas de tipo I. Estas isotermas son propias de materiales típicamente microporosos. La adsorción de N<sub>2</sub> en estos microporos se produce a presiones que pueden considerarse muy bajas ( $P/P_0 < 0,01$ ). Conforme se incrementa la presión se puede observar que el incremento de adsorción va

disminuyendo hasta alcanzar una meseta, haciendo que la forma de la isoterma tome esa forma tan característica.

Al comparar las propiedades texturales expuestas en la *Tabla 7* se puede ver que la oxidación del tejido original provoca una disminución tanto en el valor del área superficial ( $S_{BET}$ ) como en los valores que se obtienen para el volumen de poros presente en las muestras. Se produce una disminución de  $602 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $524 \text{ m}^2/\text{g}$  para el caso del área superficial de las muestras originales. Esta pérdida en las propiedades texturales se debe principalmente a la presencia de diversos grupos oxigenados sobre la superficie del soporte.

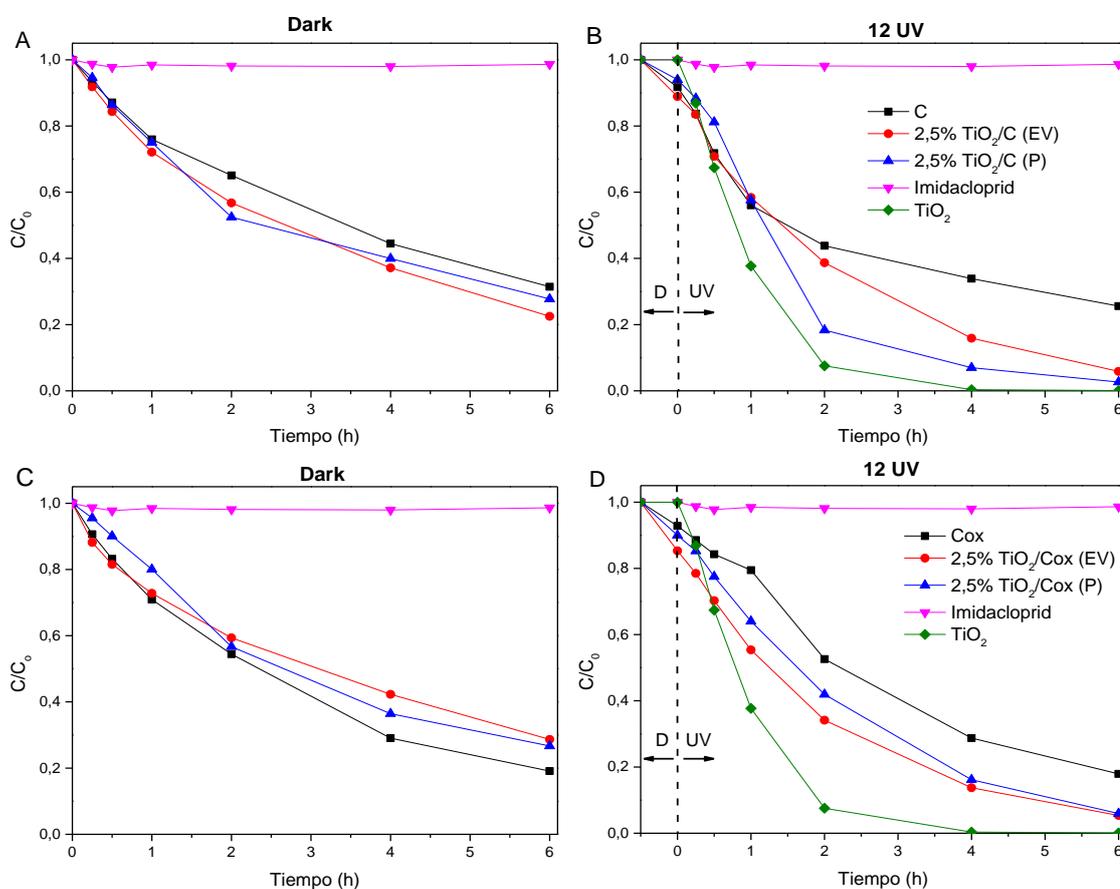
Otro efecto que repercute a las propiedades texturales de los soportes es el proceso de impregnado. La impregnación de los tejidos provoca un efecto similar al proceso de oxidación, es decir, la presencia de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de los soportes conlleva una disminución del área superficial y también una obstrucción de los poros, lo que suscita que dichas propiedades texturales se vean afectadas. Al impregnar los tejidos se pasa de un área superficial de  $602 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $571 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $577 \text{ m}^2/\text{g}$  para las muestras sin oxidar. También cabe destacar que el método de impregnado mediante exceso de volumen produce una pérdida en el área superficial BET mayor a la que se puede observar para las muestras que han sido impregnadas mediante pulverización. En el método de pulverización se obtienen áreas superficiales de  $577$  y  $510 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que por exceso de volumen estos valores disminuyen hasta  $571$  y  $482 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra sin oxidar y oxidada respectivamente.

### 5.7. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica, es decir de la capacidad de eliminación de contaminantes en medio acuoso, se va a seguir el procedimiento que previamente ha sido explicado en el apartado experimental. Este estudio permite evaluar la eficiencia en la eliminación del imidacloprid de los materiales preparados y observar su comportamiento bajo diferentes condiciones experimentales.

En primer lugar, se llevaron a cabo una serie de experimentos, tanto en ausencia de luz, experimento el cual será denominado como “*Dark*”, como bajo la presencia de 12 lámparas de ultravioleta “UV”, con la finalidad de estudiar la capacidad de eliminación

de imidacloprid de los catalizadores preparados tanto por adsorción (experimento Dark) como por fotodegradación.



**Figura 21:** Representación de la cantidad de Imidacloprid restante (normalizada) en función del tiempo: (A) Muestras sin oxidar en “Dark”, (B) Muestras sin oxidar con luz UV, (C) Muestras oxidadas en “Dark”, (D) Muestras oxidadas con luz UV.

En la *Figura 21 A-D* se puede apreciar la variación de la concentración de imidacloprid en función del tiempo transcurrido. En la *Figura 21-A* se encuentran representadas las disoluciones con las muestras que previamente no han sido oxidadas y que no han sido sometidas a luz UV, además del valor de la concentración de una disolución de imidacloprid a la cual no se le ha adicionado fotocatalizador. Este último valor ha sido añadido para demostrar la estabilidad de la disolución de imidacloprid conforme transcurre el tiempo de la reacción. En cuanto a las disoluciones que sí poseen catalizador se puede observar que la concentración de imidacloprid va disminuyendo con el tiempo, hasta las 6 h de reacción y que además todas las muestras poseen un comportamiento similar, llegando a eliminar entre un 70 y un 80% de la concentración del mismo. Debido

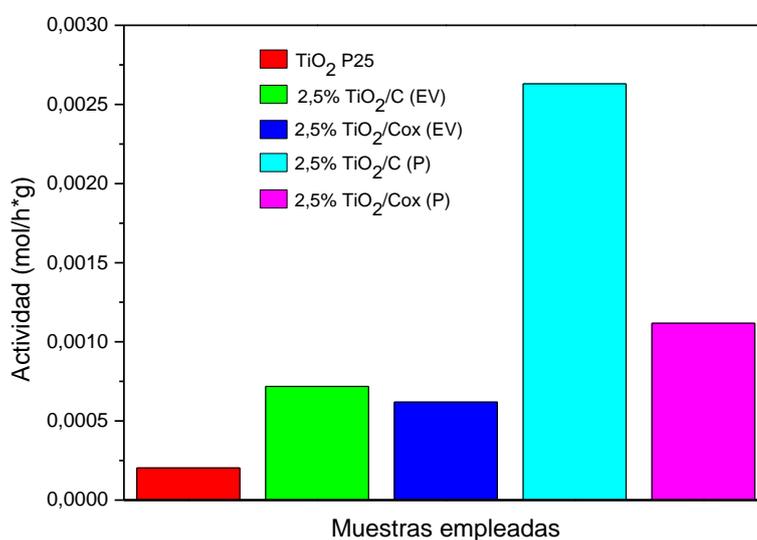
a la naturaleza y las condiciones de este proceso, se puede decir que la eliminación de imidacloprid se debe completamente a un proceso de adsorción, debido a que no estamos irradiando las muestras con luz UV.

Por otro lado, en la *Figura 21-B*, se puede apreciar un comportamiento diferente al de las condiciones en “*Dark*”, *Figura 21-A*, ya que la eliminación de imidacloprid es más rápida durante las primeras horas. La diferencia reside en que esta vez las muestras han sido sometidas a luz UV. Además, en esta figura se ha añadido la muestra titania P25 para ver su rendimiento en las mismas condiciones que las de los catalizadores preparados. Cabe destacar que la línea punteada de la gráfica marca el momento en el cual las lámparas de UV se han encendido, ya que se ha dejado media hora previa para que comience el proceso de adsorción por parte de los soportes antes de empezar con el proceso fotocatalítico. Al igual que en el proceso anterior, la concentración de imidacloprid en ausencia de catalizador sigue siendo constante independientemente de ser irradiada por luz UV. Por otro lado, la titania P25 es capaz de eliminar prácticamente en su totalidad la cantidad de imidacloprid presente en la disolución ( $\approx 99\%$ ) a las 6 h del proceso. En cuanto a la muestra original y las muestras impregnadas, se observa que la primera de ellas posee un comportamiento similar al visto en el proceso sin luz UV, eliminando un 75% de imidacloprid tras 6 h, mientras que las muestras impregnadas con  $\text{TiO}_2$  presentan un incremento en la cantidad de contaminante que son capaces de eliminar, llegando a valores similares a los medidos para el caso de la titania P25, 94% para el caso de la muestra 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (EV) y 97% para 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P).

La *Figura 21-C* muestra un escenario similar al mencionado para la *Figura 21-A*, pero con las muestras que previamente han sufrido un proceso de oxidación. Se observa que las 3 muestras presentan un comportamiento similar siendo el tejido original (Cox) el que consigue eliminar una mayor cantidad de imidacloprid de la disolución llegando a eliminar casi el 80% de la concentración de imidacloprid presente.

Por último, para *Figura 21-D*, la cual corresponde a las muestras previamente oxidadas bajo el efecto de la luz UV, se observa que al igual que la *Figura 21-B*, el tejido original oxidado (Cox) presenta un comportamiento similar al que se obtuvo para las condiciones de “*Dark*”. En cuanto a las muestras modificadas con  $\text{TiO}_2$ , ambas consiguen aumentar sus rendimientos y consiguen eliminar hasta un 94% del imidacloprid presente en la disolución, aunque sin llegar al valor obtenido por la muestra de titania P25. Para facilitar

el estudio de estos resultados se decidió obtener el valor de la actividad catalítica de todas las muestras y compararlas frente al valor obtenido para la titania. Para calcular dicha actividad catalítica se tomó el rango de la primera hora del proceso, ya que en dicho intervalo se observan los valores máximos de eliminación de imidacloprid para todas las muestras (*Figura 21*). Hay que tener en cuenta que, para los fotocatalizadores sintetizados, la cantidad total de imidacloprid eliminada corresponde a la suma de los procesos de adsorción y fotocátalisis. Por ello, la diferencia entre la eliminación de imidacloprid en condiciones de ausencia de luz (adsorción) y en condiciones de luz UV (adsorción + fotocátalisis) permite obtener la correspondiente contribución fotocatalítica.

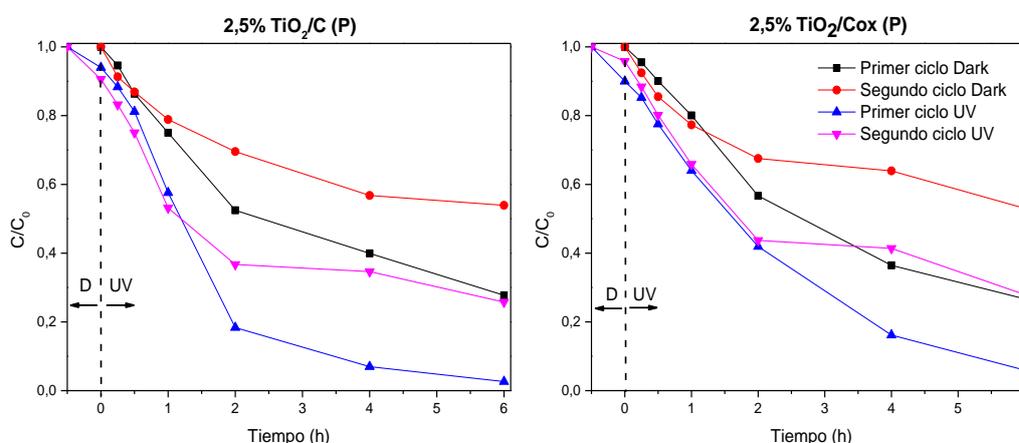


**Figura 22:** Actividades catalíticas de las muestras utilizadas

Al analizar la *Figura 22* se muestra un histograma que representa la actividad fotocatalítica de cada una de las muestras. Al comparar estos valores lo primero que resalta es la baja actividad de la titania P25 en comparación a los fotocatalizadores que se han preparado. La mayor actividad de las muestras modificadas con TiO<sub>2</sub> se debe a que en estas últimas la cantidad de titania P25 presente es muy baja (1,33% y 1,39% en peso para las muestras 2,5% TiO<sub>2</sub>/C (P) y 2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (P) respectivamente) en comparación a los 30 mg de TiO<sub>2</sub> puro que se utilizaron para obtener los correspondientes valores de P25. Esta diferencia en la masa provoca que la actividad de dicha muestra se vea muy reducida. Por otro lado, al comparar las otras actividades se observa que las muestras que han sido modificadas mediante el método de pulverización presentan actividades catalíticas superiores a las mostradas por las muestras impregnadas por el método de exceso de volumen. Hay que destacar también que, dentro del método de

pulverización, la muestra que no ha sido oxidada es la que presenta una mayor actividad obteniendo un valor de 0,026 moles de imidacloprid eliminados por hora y por gramo de  $\text{TiO}_2$ .

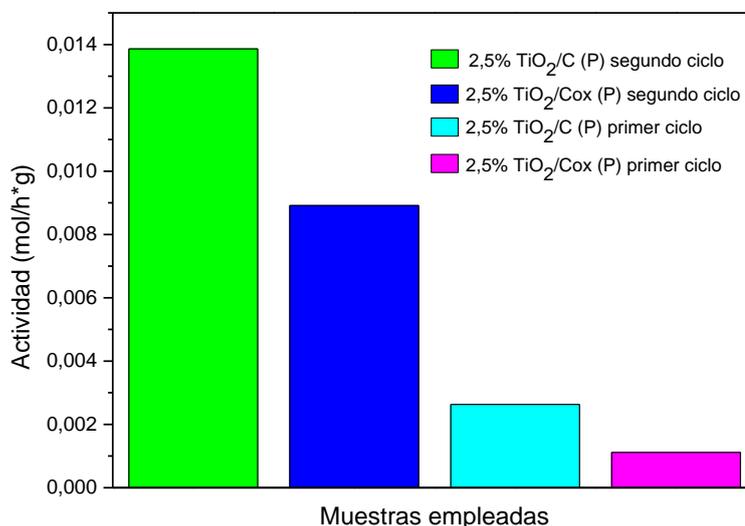
Al finalizar con este análisis se decidió realizar un segundo ciclo con las muestras que mejores actividades habían presentado. Este segundo ciclo se realiza principalmente con el objetivo de estudiar cómo varía la actividad de los fotocatalizadores con la adición de una mayor cantidad de imidacloprid y si siguen siendo fotocatalíticamente activos.



**Figura 23:** Segundo ciclo realizado para la muestra 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P) (izquierda) y 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{Cox}$  (P) (derecha)

En la *Figura 23* se pueden observar la comparación de los resultados obtenidos para las muestras a las que se les ha realizado un segundo proceso de eliminación de imidacloprid. Se han elegido estas dos muestras debido a que son las que mayores cantidades de  $\text{TiO}_2$  han mostrado al realizar el análisis termogravimétrico además de presentar los mejores valores de actividad en un primer ciclo. En un primer análisis se puede apreciar que en el segundo ciclo la cantidad de imidacloprid eliminada ha sido mucho menor que en el caso del primer ciclo; por poner un valor de ejemplo, la muestra 2,5%  $\text{TiO}_2/\text{C}$  (P) solo ha sido capaz de eliminar un 75% de imidacloprid bajo condiciones de luz UV en comparación con el 97% que eliminó en un primer ciclo. Este hecho se debe a que la capacidad de adsorción de las muestras ha ido disminuyendo debido a que los tejidos carbonizados que funcionan como soporte cada vez adsorben menores cantidades de imidacloprid debido a que se van saturando. Cabe mencionar que este comportamiento se ha repetido tanto en el proceso realizado en “Dark” como en el que ha sido irradiado

con luz 12 UV. Por otro lado, es interesante comprobar la actividad catalítica para confirmar si se sigue manteniendo o por el contrario ha disminuido en comparación con la calculada en el primer análisis.



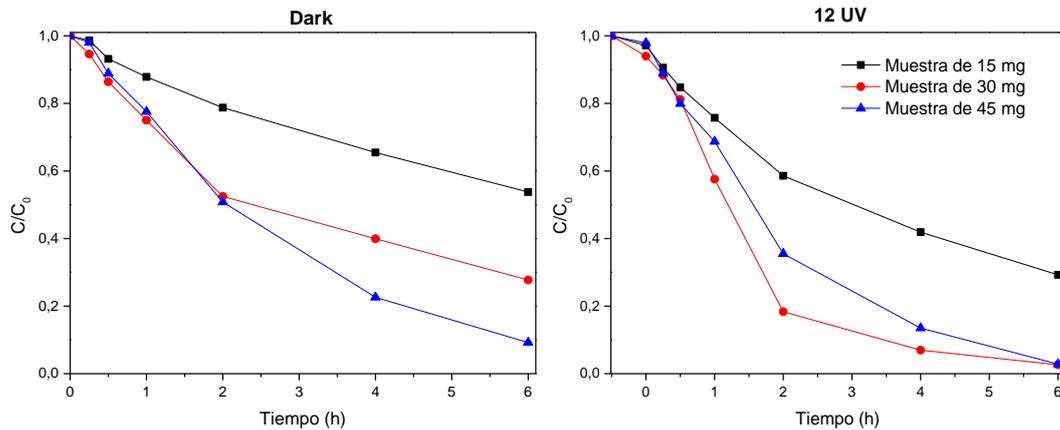
**Figura 24:** Comparación de la actividad catalítica de las muestras en cada uno de los ciclos realizados.

Al observar la *Figura 24* se encuentra un segundo histograma en el que se comparan las actividades catalíticas en el primer y en el segundo ciclo. Al comparar estos resultados con sus respectivas muestras se puede observar que en el segundo ciclo la actividad catalítica de la titania soportada sobre los soportes aumenta considerablemente con respecto a los valores obtenidos en un primer ciclo. Este hecho puede estar relacionado a que, en este segundo ciclo, el proceso de adsorción es mucho menor y por lo tanto el TiO<sub>2</sub> es capaz de degradar una cantidad mucho mayor de imidacloprid que se encuentre presente en la disolución.

Una vez se han analizado y comparado los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas, se ha decidido realizar un estudio más en profundidad del rendimiento del fotocatalizador que ha dado mejores resultados. Es por ello que se ha cogido la muestra 2,5% TiO<sub>2</sub>/C (P) y se han cambiado algunos de los parámetros de la reacción para ver cómo afectan a sus propiedades fotocatalíticas.

### 5.7.1. Estudio de la variación de la masa.

Para estudiar el efecto de la cantidad de muestra, se utilizaron diferentes masas de fotocatalizador y se ha estudiado cómo varía la actividad fotocatalítica en cada caso. Sabiendo que la masa que se utiliza en el primer experimento es de 30 mg, se han utilizado muestras de 15 y 45 mg.



**Figura 25:** Resultados obtenidos para el cambio de masa en “Dark” (izquierda) y con luz UV (derecha)

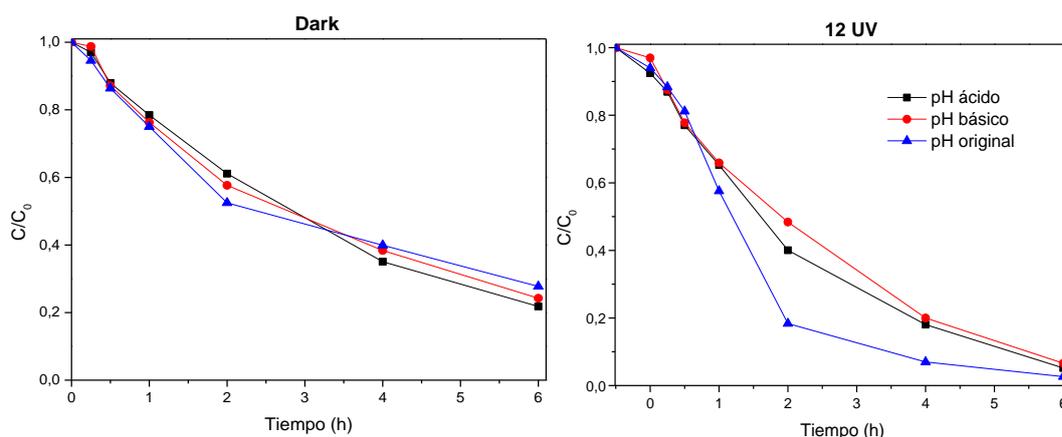
Al analizar la *Figura 25* se puede observar que para el caso del experimento en ausencia de luz (*Figura 25 (izquierda)*) la masa de catalizador utilizado afecta de manera significativa en la capacidad de eliminar imidacloprid, una muestra de 45 mg es capaz de adsorber una mayor cantidad de imidacloprid llegando a eliminar el 91% de imidacloprid a las 6 horas en comparación con 15 y 30 mg de muestra, los cuales obtienen valores de 47 y 75% respectivamente. Por lo que se puede concluir que en el experimento en oscuro un aumento de la masa de la muestra se traduce en un aumento de la cantidad de imidacloprid eliminada.

Por otro lado, para el experimento con 12 UV, *Figura 25 (derecha)*, se aprecia, al igual que en las pruebas anteriores, un aumento en la cantidad de imidacloprid eliminada debida a la actuación del  $TiO_2$  soportado sobre los tejidos. Al analizar los resultados se observa que tanto 30 mg como 45 mg de catalizador han sido capaces de eliminar casi en su totalidad el imidacloprid presente en la muestra, alrededor del 97%. En cuanto a la muestra 15 mg de 2,5%  $TiO_2/C$  (P) ha conseguido aumentar la cantidad de imidacloprid que es capaz de eliminar en comparación al experimento en “Dark”, pero no consigue llegar a los valores obtenidos por las otras muestras. Por lo que se puede decir que el

efecto de la masa con la luz ultravioleta se debe tener en cuenta pero que conforme se aumentan los valores de masa este efecto va disminuyendo y siendo menos determinante.

### 5.7.2. Estudio del efecto del pH.

Otro de los factores que puede influenciar el rendimiento fotocatalítico es el pH que se pueda encontrar en la disolución. Para estudiar este efecto se prepararon 2 disoluciones de Imidacloprid, una con un pH ácido ( $\approx 3$ ) y otra con un pH básico ( $\approx 10$ ) para las cuales se realizó la fotocatalisis junto a la disolución original (pH  $\approx 6$ ).



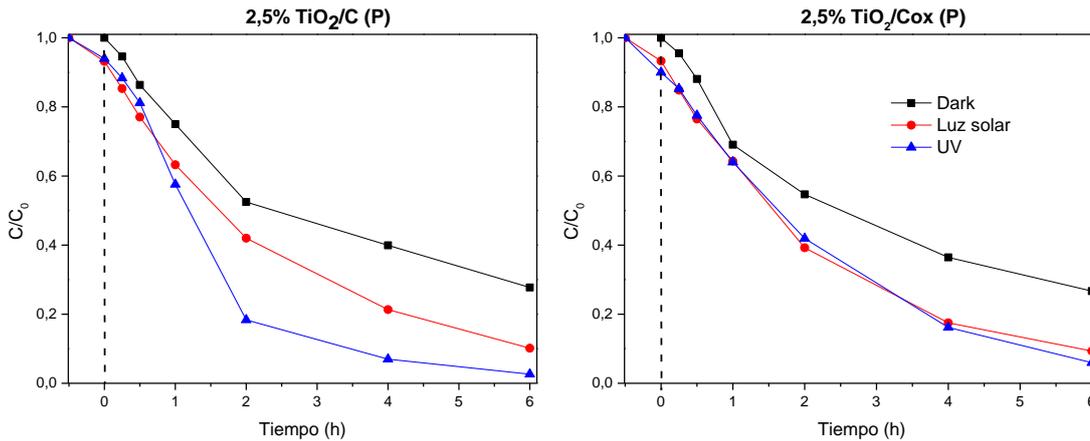
**Figura 26:** Resultados obtenidos para el cambio de masa en “Dark” (izquierda) y con luz UV (derecha) para la muestra 2,5% TiO<sub>2</sub>/C (P).

En la *Figura 26 (izquierda)* se pueden encontrar los resultados obtenidos para las medidas en oscuro realizadas para las 3 disoluciones con diferente pH. Cabe destacar que los resultados obtenidos son similares para todas las muestras llegando a conseguir eliminar entre un 70 y un 80% del imidacloprid presente en las disoluciones. Este hecho nos indica que, en condiciones “Dark”, el pH no afecta de manera significativa a la cantidad de imidacloprid que los tejidos son capaces de adsorber.

En el caso de los resultados obtenidos para las muestras irradiadas con luz ultravioleta, *Figura 26 (derecha)*, se observa que, a las 6 h de reacción, la cantidad eliminada de imidacloprid es similar para cada una de las muestras depositadas en las disoluciones de diferente pH, consiguiendo eliminar entre un 94 y un 97% del imidacloprid que había presente en la disolución. Los resultados obtenidos, tanto en oscuro como con la luz ultravioleta, nos indican que los fotocatalizadores preparados y utilizados son estables independientemente del pH que encontremos en la disolución.

### 5.7.3. Estudio de la simulación solar

El ultimo estudio realizado ha sido un experimento intentando simular la luz solar, como previamente se ha mencionado en el apartado experimental de este trabajo. Los fotocatalizadores empleados para este proceso han sido los tejidos impregnados mediante el método de pulverización, ya que como se ha visto en los resultados de UV-Vis, presentan valores de “*band gap*” ligeramente inferiores a los de los fotocatalizadores preparados mediante el método de exceso de volumen.



**Figura 27:** Comparación de resultados para las muestras 2,5% TiO<sub>2</sub>/C (P) (izquierda) y 2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (P) (derecha) bajo diferentes condiciones de iluminación.

En la *Figura 27* se puede apreciar que, al irradiar los fotocatalizadores con la simulación de la luz solar, las muestras son capaces de eliminar casi en su totalidad el imidacloprid presente en la disolución, llegando a porcentajes cercanos al 92%. Cabe destacar que, en ambas muestras, 2,5% TiO<sub>2</sub>/C (P) y 2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (P), los valores de conversión obtenidos utilizando la simulación solar no se igualan a los valores presentados por las muestras irradiadas solo por luz UV, sin embargo, los resultados son muy prometedores e incluso en la muestra que ha sido previamente oxidada (2,5% TiO<sub>2</sub>/Cox (P)) la diferencia entre la cantidad eliminada no difiere en gran medida del valor obtenido por la misma muestra irradiada mediante luz UV. Este hecho respalda la información encontrada en la bibliografía en la que se menciona que la interacción de átomos de carbono con la titania soportada favorece la reacción fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible gracias a la disminución en el valor del “*band gap*” del TiO<sub>2</sub> soportado.

## 6. Conclusiones

En esta memoria se ha caracterizado mediante diferentes técnicas un tejido de procedencia comercial el cual ha sido previamente impregnado con  $\text{TiO}_2$  mediante diferentes métodos, por lo que ha sido fundamental realizar un estudio previo de estos materiales junto con la muestra sin impregnar para ver cómo variaban sus características y comprobar su funcionamiento como fotocatalizadores. A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha confirmado que la deposición de  $\text{TiO}_2$  se ha llevado a cabo de manera exitosa mediante diferentes técnicas de caracterización como son SEM, DRX,  $\mu\text{FRX}$  y TGA.
- 2) En cuanto al área superficial de los soportes utilizados, se ha realizado un estudio y se ha demostrado mediante la adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  que las modificaciones superficiales realizadas al soporte han provocado una disminución del área superficial BET.
- 3) Tras realizar la caracterización del tejido modificado mediante la espectroscopía UV-Vis se ha comprobado que dicho soporte sigue manteniendo la absorción de luz propia del  $\text{TiO}_2$  y que en el caso de las muestras impregnadas mediante el método de pulverización es posible disminuir el “*band gap*” del  $\text{TiO}_2$ .
- 4) Se ha comprobado la eficiencia de los fotocatalizadores preparados consiguiendo llegar a valores similares a los que se obtendrían con la misma cantidad de  $\text{TiO}_2$ . Además, se han modificado diferentes parámetros experimentales para comprobar cómo varía la eficiencia de las muestras.
- 5) Se ha realizado un último experimento simulando luz solar el cual dio resultados muy prometedores permitiendo eliminar gran cantidad del pesticida presente en la disolución utilizada.

## 7. Bibliografía

- (1) Yang, Q.; Ma, Y.; Chen, F.; Yao, F.; Sun, J.; Wang, S.; Yi, K.; Hou, L.; Li, X.; Wang, D. Recent Advances in Photo-Activated Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process (SR-AOP) for Refractory Organic Pollutants Removal in Water. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. December 15, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>.
- (2) Pesqueira, J. F. J. R.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. A Life Cycle Assessment of Solar-Based Treatments (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Circumneutral Photo-Fenton) for the Removal of Organic Micropollutants. *Science of the Total Environment* **2021**, 761. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143258>.
- (3) Napierska, D.; Sanseverino, I.; Loos, R.; Cortés, L. G.; Niegowska, M.; Lettieri, T. Modes of Action of the Current Priority Substances List under the Water Framework Directive and Other Substances of Interest Review of the Relevant Modes of Action. **2018**. <https://doi.org/10.2760/226911>.
- (4) European Commission. Directorate-General for the Environment. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000 / on Biota Monitoring (the Implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive*.; Publications Office, **2014**.
- (5) Articulo-Tecnico-Contaminantes-Emergentes-Aguas-Residuales-Urbanas-Efluentes-Hospitalarios-Tecnoaqua-Es (3).
- (6) Galvañ, P. *Presencia Contaminantes Emergentes En Aguas Naturales*; **2016**.
- (7) Virkutyte, J. *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*; **2010**; Vol. 9. <https://doi.org/10.2166/9781780401447>.
- (8) Lyche, J. L.; Nourizadeh-Lillabadi, R.; Karlsson, C.; Stavik, B.; Berg, V.; Skåre, J. U.; Alestrøm, P.; Ropstad, E. Natural Mixtures of POPs Affected Body Weight Gain and Induced Transcription of Genes Involved in Weight Regulation and Insulin Signaling. *Aquatic Toxicology* **2011**, 102 (3–4), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.01.017>.
- (9) D. Luján Calap. *Nuevas Tecnologías Para El Análisis de Contaminantes Emergentes*, **2015**.

- (10) Jelena Radjenović; Marin Matošić; Ivan Mijatović; Mira Petrović; Damià Barceló. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*; 2008; Vol. 5.
- (11) Lee, Y.-J.; Kang, J.-K.; Park, S.-J.; Lee, C.-G.; Moon, J.-K.; Alvarez, P. J. J. Photocatalytic Degradation of Neonicotinoid Insecticides Using Sulfate-Doped Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with Enhanced Visible Light Activity. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *402*, 126183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126183>.
- (12) Zhang, H.; Zhang, N.; Zhou, W.; Zeng, X.; Wang, X.; Zhan, M.; Xu, W.; Huang, Y.; Lu, L.; Li, Z.; Gao, Y. Profiles of Neonicotinoid Insecticides and Their Metabolites in Paired Saliva and Periodontal Blood Samples in Human from South China: Association with Oxidative Stress Markers. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2021**, *212*, 112001. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112001>.
- (13) Ahmad Zubairi, N. A.; Takaijudin, H.; Ab Ghani, A.; Goh, H. W.; Day, W. A. Assessment of Imidacloprid Removal from Agricultural Runoff by the Bioretention Treatment Train System. *Environmental Advances* **2022**, *7*. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100156>.
- (14) Patil, A. L.; Patil, P. N.; Gogate, P. R. Degradation of Imidacloprid Containing Wastewaters Using Ultrasound Based Treatment Strategies. *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, *21* (5), 1778–1786. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.029>.
- (15) La, E. N.; Ángeles, M.; Barranco, H. Aplicación de Bioadsorbentes En La Preparación de Formulaciones de Liberación Controlada de Imidacloprid, **2011**.
- (16) Borsuah, J. F.; Messer, T. L.; Snow, D. D.; Comfort, S. D.; Mittelstet, A. R. Literature Review: Global Neonicotinoid Insecticide Occurrence in Aquatic Environments. *Water (Basel)* **2020**, *12* (12), 3388. <https://doi.org/10.3390/w12123388>.
- (17) Reaves, E.; Director, A. *Imidacloprid Proposed Interim Registration Review Decision Case Number 7605*.

- (18) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment for the Active Substance Imidacloprid in Light of Confirmatory Data Submitted. *EFSA Journal* **2016**, *14* (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4607>.
- (19) Zhang, J.; Wu, Y.; Xing, M.; Leghari, S. A. K.; Sajjad, S. Development of Modified N Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Metals, Nonmetals and Metal Oxides. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3* (6), 715. <https://doi.org/10.1039/b927575d>.
- (20) I. Litter, M.; Quici, N. Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering* **2010**, *4* (3), 217–241. <https://doi.org/10.2174/187221210794578574>.
- (21) Domènech, X.; Jardim, W. F. *Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes Synthesis, Characterization and Evaluation of the Efficiency of Nanoparticulate Materials Based on Iron Useful for the Remediation of Contaminated Sites View Project Porous Titanium Dioxide Coatings Obtained by Anodic Oxidation for Photocatalytic Applications View Project*; **2004**.
- (22) de la Cruz, N. Estudio de La Eliminación de Contaminantes Emergentes En Aguas Mediante Procesos de Oxidación Avanzados, Universitat de Barcelona, **2013**.
- (23) Fukahori, S.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H. Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO<sub>2</sub>-Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37* (5), 1048–1051. <https://doi.org/10.1021/es0260115>.
- (24) Reyes, C.; Fernández, J.; Freer, J.; Mondaca, M. A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H. D. Degradation and Inactivation of Tetracycline by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *184* (1–2), 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.007>.
- (25) REN, W.; AI, Z.; JIA, F.; ZHANG, L.; FAN, X.; ZOU, Z. Low Temperature Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Carbon-Doped Crystalline TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *69* (3–4), 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015>.

- (26) Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D. Modified TiO<sub>2</sub>. For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (10), 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>.
- (27) Zhang, H.; Banfield, J. F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (19), 9613–9644. <https://doi.org/10.1021/cr500072j>.
- (28) Hernández-Alonso, M. D.; Fresno, F.; Suárez, S.; Coronado, J. M. Development of Alternative Photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and Opportunities. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2* (12), 1231. <https://doi.org/10.1039/b907933e>.
- (29) Ouyang, J.; Chang, M.; Li, X. CdS-Sensitized ZnO Nanorod Arrays Coated with TiO<sub>2</sub> Layer for Visible Light Photoelectrocatalysis. *Journal of Materials Science* **2012**, *47* (9), 4187–4193. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6273-x>.
- (30) Bunsho Ohtani; Yoshimasa Ogawa; Sei-ichi Nishimoto. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **1997**.
- (31) Karimi, L.; Mirjalili, M.; Yazdanshenas, M. E.; Nazari, A. Effect of Nano TiO<sub>2</sub> on Self-Cleaning Property of Cross-Linking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation. *Photochemistry and Photobiology* **2010**, *86* (5), 1030–1037. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00756.x>.
- (32) Leary, R.; Westwood, A. Carbonaceous Nanomaterials for the Enhancement of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Carbon N Y* **2011**, *49* (3), 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
- (33) Daghrir, R.; Drogui, P.; Robert, D. Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *238*, 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009>.
- (34) Fernández Ibáñez, P. Propiedades Coloidales de Partículas de TIO<sub>2</sub> :Aplicación al Tratamiento Fotocatalítico Solar de Aguas. **2003**.
- (35) Pedro Magalhães; Lorena Sofia dos Santos Andrade. Titanium Dioxide Photocatalysis: Fundamentals and Application on Photoinactivation. *Reviews on Advanced Materials Science* **2017**, *51*, 91–129.

- (36) TURCHI, C. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *Journal of Catalysis* **1990**, *122* (1), 178–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P).
- (37) Khataee, A.; Mansoori, G. A. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*; WORLD SCIENTIFIC, **2011**. <https://doi.org/10.1142/8325>.
- (38) Karimi, L.; Mirjalili, M.; Yazdanshenas, M. E.; Nazari, A. Effect of Nano TiO<sub>2</sub> on Self-Cleaning Property of Cross-Linking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation. *Photochemistry and Photobiology* **2010**, *86* (5), 1030–1037. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2010.00756.x>.
- (39) FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Reports* **2008**, *63* (12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- (40) Singh, S.; Kaushal, S.; Kaur, J.; Kaur, G.; Mittal, S. K.; Singh, P. P. CaFu MOF as an Efficient Adsorbent for Simultaneous Removal of Imidacloprid Pesticide and Cadmium Ions from Wastewater. *Chemosphere* **2021**, *272*, 129648. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129648>.
- (41) Mohammad, S. G.; El-Sayed, M. M. H. Removal of Imidacloprid Pesticide Using Nanoporous Activated Carbons Produced via Pyrolysis of Peach Stone Agricultural Wastes. *Chemical Engineering Communications* **2021**, *208* (8), 1069–1080. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1743695>.
- (42) de la Flor, M. P.; Camarillo, R.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Quiles, R.; Rincón, J. Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>/CNT/Pd: An Effective Sunlight Photocatalyst for Neonicotinoids Degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (5), 106278. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106278>.
- (43) Žabar, R.; Komel, T.; Fabjan, J.; Kralj, M. B.; Trebše, P. Photocatalytic Degradation with Immobilised TiO<sub>2</sub> of Three Selected Neonicotinoid Insecticides: Imidacloprid, Thiamethoxam and Clothianidin. *Chemosphere* **2012**, *89* (3), 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.039>.
- (44) Zhao, X.; Zhang, Y.; Wu, M.; Szeto, W.; Wang, Y.; Pan, W.; Leung, D. Y. C. Carbon Doped Ultra-Small TiO<sub>2</sub> Coated on Carbon Cloth for Efficient

- Photocatalytic Toluene Degradation under Visible LED Light Irradiation. *Applied Surface Science* **2020**, 527, 146780. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146780>.
- (45) AlAbduljabbar, F. A.; Haider, S.; Ahmed Ali, F. A.; Alghyamah, A. A.; Almasry, W. A.; Patel, R.; Mujtaba, I. M. TiO<sub>2</sub> Nanostructured Coated Functionally Modified and Composite Electrospun Chitosan Nanofibers Membrane for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant in Wastewater. *Journal of Materials Research and Technology* **2021**, 15, 5197–5212. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.119>.
- (46) Yuranova, T.; Laub, D.; Kiwi, J. Synthesis, Activity and Characterization of Textiles Showing Self-Cleaning Activity under Daylight Irradiation. *Catalysis Today* **2007**, 122 (1–2), 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.040>.
- (47) de Oliveira, E. Estudio de Nuevos Catalizadores Para La Reacción de Oxidación Preferencial de CO En Presencia de H<sub>2</sub>, Universidad de Alicante, Alicante, **2012**.
- (48) Skoog, D.; Holler, J.; Crouch, S. *Principios de Análisis Instrumental*, 5<sup>o</sup>.; Graw, M., Ed.; Madrid, **2001**.
- (49) Rico Santacruz, M. Band Gap Control in Hybrid Titania Photocatalysts, University of Alicante, **2014**.
- (50) Gómez, N. Síntesis, Caracterización y Análisis de Propiedades Fotocatalíticas de Compuestos Basados En CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, Universidad autónoma de Madrid, 2013.
- (51) Molinaro, A.; Parrilli, M.; Castro, C. Bacterial Lipopolysaccharide, OPS, and Lipid A. In *Encyclopedia of Biophysics*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 161–162. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6\\_78](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6_78).
- (52) Alkorbi, A. S.; Muhammad Asif Javed, H.; Hussain, S.; Latif, S.; Mahr, M. S.; Mustafa, M. S.; Alsaiani, R.; Alhemiary, N. A. Solar Light-Driven Photocatalytic Degradation of Methyl Blue by Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Opt Mater (Amst)* **2022**, 127, 112259. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112259>.