



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MATERIALES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE TiO_2
PARA LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO
EN FASE GAS A BAJA CONCENTRACIÓN

Mohammed Ouzzine



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Departamento de Química Inorgánica



**MATERIALES BASADOS EN
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
PROPENO EN FASE GAS A BAJA
CONCENTRACIÓN**

TESIS DOCTORAL

MOHAMMED OUZZINE

Marzo 2014

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Departamento de Química Inorgánica



**MATERIALES BASADOS EN
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
PROPENO EN FASE GAS A BAJA
CONCENTRACIÓN**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por

MOHAMMED OUZZINE

Directores del trabajo

María Ángeles Lillo Ródenas
Profesora Titular de Química Inorgánica

Ángel Linares Solano
Catedrático de Química Inorgánica

Alicante, Marzo de 2014

MARÍA ÁNGELES LILLO RÓDENAS, Profesora Titular de Química Inorgánica y
ÁNGEL LINARES SOLANO, Catedrático de Química Inorgánica, ambos de la
Universidad de Alicante

CERTIFICAN QUE:

Mohammed Ouzzine, Licenciado en Ingeniería Química, ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante bajo nuestra dirección el trabajo que lleva por título “**Materiales basados en nanopartículas de TiO₂ para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración**”, que constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Alicante, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante a 12 de Marzo de 2014.

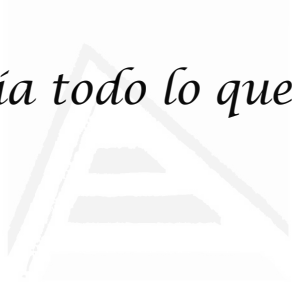
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fdo. Dra. María Ángeles Lillo Ródenas
Profesora Titular de Química Inorgánica

Fdo. Dr. Ángel Linares Solano
Catedrático de Química Inorgánica

*A mi familia y a los que siempre
han estado ahí y nunca me han fallado*

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



“Daría todo lo que sé por la mitad de

lo que ignoro”

(Descartes)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Agradecimientos

Estos años no solo han sido fructíferos desde un punto de vista científico, sino que también, y sobre todo, me han ayudado a crecer como persona. De todo ello han sido responsables, en mayor o menor medida, las siguientes personas, a las que quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Quiero ante todo agradecerles a los profesores Ángel Linares Solano y María Ángeles Lillo Ródenas la confianza depositada en mí y la oportunidad que me dieron en su día de entrar al Departamento y poder llevar a cabo este trabajo de Tesis. Ha sido un verdadero placer trabajar con ellos y formar parte de este grupo de trabajo, que ha crecido de forma incesante durante todos estos años.

De Ángel me gustaría destacar la pasión, sus nuevas ideas y su gran apoyo durante estos años de investigación.

A María Ángeles le agradezco muchísimo su ayuda y el gran esfuerzo realizado. Le agradezco todos los ánimos, los consejos y la ayuda que me prestó en mis inicios en el departamento y que serían difíciles de enumerar. Miles de gracias otra vez.

A mi gran familia por estar siempre a mi lado. A mis padres, gracias por todo lo que habéis hecho por nosotros, seréis para siempre la luz de mi vida, os quiero mucho. A mis hermanos (Naima, Mostafa, Soukaina y Amina), gracias por vuestro apoyo y confianza, por estar siempre unidos en los malos y buenos momentos.

También quisiera agradecer a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica que estuvieron disponibles siempre que les necesité. A todos los profesores y, especialmente, a mis compis, a los que están: Ana, Laura, Mónica, Aroldo, Mayer, Javi, Susana, Minerva, Vicente, Paco, Miriam, Iza, Jaime, David, Mirko, Ángel, Sarai, Guido, Omar..., y a los que ya no están: Cris, Idriss, Nadia, Noe, Vero, Juan Pablo..., a los técnicos (Enrique, Eduardo, Isidro, Jaime, Olga y Paco) y a las secretarías (Concha, Esther, Elisa).

Mis más sinceros agradecimientos también a todos los amigos de la Universidad de Alicante por su contribución humana. Entre ellos quiero mencionar especialmente a

Bouchra, Intissar, Zakarí, Harroun, Hassane, Imane, Isaam, Tijani, Faouzia... a todos ellos, muchas gracias por vuestra amistad, por compartir cada momento y recuerdo y, por último, gracias por aguantarme.

A los amigos que me he ido encontrando en las diferentes etapas de mi vida (no doy nombres para evitar olvidos inoportunos): a los de siempre, a los de la universidad, trabajo, y a los que he tenido la suerte de conocer durante mi estancia en España.

Finalmente me gustaría agradecer a la Agencia de Cooperación Internacional para el Desarrollo (MAEC-AECID) la concesión de una beca predoctoral para la realización del presente trabajo de Tesis Doctoral.

A todos, Gracias



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

Listado de Figuras	XXIX
---------------------------	------

Listado de Tablas	XXXIII
--------------------------	--------

Capítulo I. Objetivos y Estructura de la Tesis

1. Introducción	3
2. Estructura de la Tesis	5
3. Referencias	12

Capítulo II. Revisión bibliográfica

1. Introducción	17
2. Contaminación atmosférica	17
3. Problemática y control de las emisiones con COVs en aire	19
3.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	19
3.2. Efectos nocivos de los COVs	22
4. Métodos de eliminación de COVs	26
4.1. Procesos convencionales.....	27
4.2. Procesos de oxidación avanzados	29
5. Fotocatálisis heterogénea	30
5.1. Principios de la fotocatálisis heterogénea.....	32
5.2. Antecedentes y parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis	36
6. El dióxido de titanio y su importancia en fotocatálisis.....	48
6.1. Interés en la mejora del proceso de síntesis del TiO ₂	55
6.2. Fotocatalizadores híbridos TiO ₂ /C	65
7. Resultados bibliográficos relacionados con la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas	68
8. Referencias	72

Capítulo III. Materiales y técnicas experimentales

1. Introducción	95
2. Materiales.....	95
2.1. Reactivos químicos	95

2.2. Materiales empleados y descripción de los métodos de preparación	96
3. Técnicas experimentales	101
3.1. Adsorción de gases	101
3.2. Caracterización química y estructural	104
3.2.1. Difracción de rayos X.....	105
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	106
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	107
3.2.4. Termogravimetría	107
3.2.5. Desorción Térmica Programada (DTP).....	108
3.2.6. Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-vis).....	109
3.2.7. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	110
3.3. Metodología de los ensayos de la oxidación fotocatalítica	111
4. Referencias	114

Capítulo IV. Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles

1. Introduction	119
2. Experimental	120
3. Photocatalytic activities	121
4. Results and discussion	121
5. Photocatalytic activity of TiO ₂ nanoparticles	123
6. Conclusions	128

Capítulo V. Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation

1. Introduction	133
2. Experimental	134
3. Results and discussion	135
4. Conclusions	141

Capítulo VI. Carbon nanofibres as substrates for the preparation of TiO₂ nanostructured photocatalysts

1. Introduction	145
2. Materials and methods	146

3. Results and discussion	147
4. Conclusions	152

Capítulo VII. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts

1. Introduction	157
2. Materials and methods	158
3. Results and discussion	160
4. Conclusions	169

Capítulo VIII. Resumen y discusión de los resultados175

Capítulo IX. Conclusiones generales191



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTADO DE FIGURAS

Capítulo 2.

Figura 1. Publicaciones relacionadas con el estudio de los compuestos orgánicos volátiles entre 2000-2012

Figura 2. Esquema de la estructura química de la molécula de propeno

Figura 3. Fuentes de la contaminación atmosférica

Figura 4. Tecnologías de tratamiento de los efluentes gaseosos en función del flujo y la concentración de las corrientes con contaminantes

Figura 5. Energías de banda prohibida y posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores, junto con algunos potenciales redox

Figura 6. Esquema de los principales procesos que transcurren en la superficie de una partícula de semiconductor tras la excitación electrónica

Figura 7. Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor. El potencial E está medido respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno

Figura 8. Publicaciones relacionadas con el estudio del proceso de fotocatalisis entre 2000-2012

Figura 9. Publicaciones relacionadas con el estudio del proceso de fotocatalisis entre 2000-2012

Figura 10. Estructura de las tres fases cristalinas del dióxido de titanio: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita

Figura 11. Esquema de los métodos de preparación de TiO₂

Figura 12. Etapas del método sol-gel partiendo de diferentes fuentes de titanio

Figura 13. Evolución del número de publicaciones anuales desde 2000 sobre utilización de materiales basados en TiO₂ y carbón

Capítulo 3.

Figura 1. Esquema del sistema experimental usado en la oxidación fotocatalítica

Figura 2. Espectro de absorción de las lámparas usadas

Figura 3. Oxidación fotocatalítica de propeno a 30 y 60 ml/min

Capítulo 4.

Figura 1. TEM images of untreated TiO₂ nanoparticles: (a) TiO₂-AA-WT, (b) TiO₂-IP-WT

Figura 2. TEM images of calcined TiO₂-AA nanoparticles at different temperatures: (a) 100°C; (b) 300°C; (c) 400°C; (d) 500°C; (e) 600°C; (f) 700°C and (g) 800°C

Figura 3. FTIR spectra of (a) calcined TiO₂-AA nanoparticles; (b) calcined TiO₂-IP nanoparticles and (c) TiO₂ nanoparticles without thermal treatment and Degussa P25

Figura 4. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using (a) TiO₂-AA and (b) TiO₂-IP-nanoparticles with the 257.7 nm UV-lamp

Figura 5. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using TiO₂-AA and TiO₂-IP nanoparticles and the 365 nm UV-lamp

Capítulo 5.

Figura 1. N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the samples synthesized in different conditions with: (a) HCl and (b) HI

Figura 2. XRD patterns of the TiO₂ samples extracted by refluxing with ethanol or an acid-ethanol mixture of different compositions for 24 h: (a) samples TiO₂-Cl (synthesis of the xerogels using HCl) and (b) samples TiO₂-I (synthesis of the xerogels using HI)

Figura 3. UV- vis absorption spectra of the TiO₂ prepared samples.

Figura 4. TEM images of TiO₂ samples: (a) TiO₂-Cl-0, (b) TiO₂-I-0, (c) TiO₂-Cl-Cl-20 (d) TiO₂-Cl-I-20, (e) TiO₂-I-Cl-20 and (f) TiO₂-I-I-20

Figura 5. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using the different TiO₂ nanoparticles with the 365 nm UV-lamp

Capítulo 6.

Figura 1. Adsorption-desorption isotherms of N₂ at -196°C on the original CNF substrates, Gun-ei, Gun-ei-ox, Pyrograph, GANF and GANF-ox

Figura 2. X-ray diffractograms of pristine CNFs: GANF, Pyrograph and Gun-ei

Figura 3. TEM images of (a) TiO₂/Gun-ei; (b) TiO₂/Pyrograph; and (c) TiO₂/GANF

Figura 4. TEM images of (a) TiO₂/GANF-ox and (b) TiO₂/Gun-ei-ox

Figura 5. TG curves of carbon nanofibres used as substrates: Gun-ei and Pyrograph

Figura 6. TEM images of nanofibres of TiO₂ obtained from air burning of the TiO₂/CNF hybrid materials: (a) Gun-ei (3h at 450°C) and (b) Pyrograph (3h at 550°C)

Figura 7. SEM images showing the TiO₂ nanofibres obtained from the hybrid materials: (a) TiO₂/Pyrograph and (b) TiO₂/Gun-ei-ox, after burning Pyrograph at 550°C and Gun-ei-ox at 450°C for 3h in air, respectively

Figura 8. Adsorption-desorption isotherms of N₂ at -196°C on TiO₂/CNF hybrid materials prepared with uniform TiO₂ deposition

Figura 9. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of TiO₂ nanofibres

Figura 10. XRD patterns for the TiO₂/CNF materials

Figura 11. XRD patterns for the TiO₂ nanofibres

Figura 12. Oxidation of propene by hybrid materials using two flow rates (30 and 60 ml/min)

Figura 13. Oxidation of propene using two flow rates (30 and 60 ml/min) for the TiO₂ nanofibres

Capítulo 7.

Figura 1. N₂ adsorption isotherms at -196°C and pore size distributions calculated applying the NLDFT for the two activated carbons and two hybrid materials

Figura 2. Thermogravimetric analysis (TGA) of the activated carbon supports and some TiO₂/CK and TiO₂/CW hybrid materials

Figura 3. X-ray diffractograms of pristine activated carbons

Figura 4. XRD patterns of hybrid materials prepared at different temperatures in air and nitrogen: (a) samples prepared with the same content of TiO₂, (b) samples prepared with same thermal treatment

Figura 5. XRD patterns of hybrid materials prepared at the same thermal treatment conditions, including the reference material TiO₂-Pellets-350-500

Figura 6. SEM images of (a) CK, (b) TiO₂/CK-350 and (c) TiO₂/CK-350 with higher magnification

Figura 7. SEM images of (a) CW, (b) TiO₂/CW-300 and (c) TiO₂/CW-300 with higher magnification

Figura 8. Oxidation of propene at 257.7 nm by hybrid materials prepared with the same thermal treatment using two flow rates (30 and 60 ml/min) TiO₂-pellets-350-500 is included as reference material

Figura 9. Oxidation of propene at 257.7 nm by hybrid materials that present similar TiO₂ contents using two flow rates (30 and 60 ml/min)

Figura 10. Oxidation of propene at 365 nm by hybrid materials prepared with the same thermal treatment using two flow rates (30 and 60 ml/min)

Figura 11. Oxidation of propene at 365 nm by hybrid materials with similar TiO₂ contents using two flow rates (30 and 60 ml/min)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 2.

Tabla 1. Origen de los COVs atmosféricos

Tabla 2. Resumen de algunos de los COVs presentes en ambientes interiores

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del propeno

Tabla 4. Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono

Tabla 5. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs)

Tabla 6. Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea

Tabla 7. Algunas aplicaciones de la fotocatalisis

Tabla 8. Recopilación de resultados sobre la influencia de algunos parámetros experimentales en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles

Tabla 9. Comparación de las propiedades físicas y termodinámicas de las distintas fases cristalinas del dióxido de titanio

Capítulos 3.

Tabla 1. Reactivos químicos utilizados

Tabla 2. Gases utilizados

Tabla 3. Propiedades fundamentales, de acuerdo con las especificaciones comerciales, del dióxido de titanio P25 de la compañía Evonik

Tabla 4. Técnicas de análisis térmico más empleadas

Tabla 5. Temperaturas de descomposición de los grupos oxigenados superficiales

Capítulos 4.

Table 1. Textural properties of TiO₂-AA nanoparticles prepared by sol-gel method after different thermal treatment temperatures

Table 2. Textural properties of TiO₂-IP nanoparticles prepared by sol-gel method after different thermal treatment temperatures

Table 3. Crystalline size and phase composition of TiO₂-AA samples

Table 4. Crystalline size and phase composition of TiO₂-IP samples

Capítulo 5.

Table 1. Physical properties of the TiO₂ nanoparticles extracted by refluxing at different conditions for 24 h (Am: Amorphous, A: Anatase phase)

Table 2. Crystalline properties of TiO₂ determined from XRD patterns

Table 3. Absorption edge wavelengths (λ) and energy gap (E_g) values of all the prepared samples (and TiO₂-P25 as reference material)

Capítulo 6.

Table 1. Characterisation of the carbon nanofibres

Table 2. Textural properties of the TiO₂/CNF materials, TiO₂ contents and estimated surfaces areas

Table 3. Textural properties of the TiO₂ nanofibres.

Table 4. Conversion of propene (100 ppmv) by TiO₂/CNFs and TiO₂-nanofibres, using two stream flow rates: 30 and 60 ml/min

Capítulo 7.

Table 1. Characteristics of TiO₂/AC photocatalysts prepared at different conditions

Table 2. Characterization of the composition and structure of the crystalline phase of TiO₂ determined by XRD

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO I. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Introducción

La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados del aire [1]. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son contaminantes importantes debido a sus efectos nocivos en los seres vivos y en el medio ambiente por ser, entre otros, precursores de oxidantes fotoquímicos, agentes responsables de la lluvia ácida y el cambio climático [2,3], y por intervenir en la destrucción de la capa de ozono [4]. Además, los COVs causan alteraciones en el sistema nervioso y son fuente de riesgo de cáncer y mutaciones a nivel genético [3,5].

Las emisiones de los COVs están relacionadas con varios procesos industriales [6]. Generalmente, los COVs se producen en fase gas y a concentraciones muy bajas, por lo que la implementación de técnicas que involucren altas eficiencias para el control de estas emisiones resulta costosa. Por esta razón, existen muchas investigaciones centradas en tratar las emisiones gaseosas con COVs, especialmente a concentraciones bajas [7].

Entre las tecnologías que en los últimos años están siendo investigadas para la degradación de estos compuestos destaca la fotocatalisis heterogénea, que se fundamenta en la oxidación de estos compuestos indeseables presentes en el aire mediante un catalizador (semiconductor) que es activado por luz de una determinada longitud de onda [8]. Por tanto, en una reacción de oxidación fotocatalítica intervienen el compuesto a degradar, un compuesto oxidante, como es el oxígeno contenido en el aire, un medio en el que se produce la reacción, que puede ser el propio aire, un fotocatalizador, como el dióxido de titanio, y una fuente de luz ultravioleta con longitud de onda menor de 387 nm que permita la generación de pares electrón-hueco por promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, favoreciendo la oxidación-reducción de los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del óxido. El TiO_2 más habitualmente usado en fotocatalisis heterogénea es un sólido en polvo de nombre comercial P25 de Degussa. Este material contiene un 70-80% de anatasa (fase cristalina metaestable, pero de alta actividad fotocatalítica) y un 20-30% de rutilo (fase cristalina estable, pero menos fotoactiva) [10]. A pesar de tener muy buena actividad fotocatalítica, dicho material presenta varios inconvenientes, tales

como su baja superficie específica ($55 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$) [9,10], que restringe el contacto interfacial con el sustrato, y su pequeño tamaño de partícula (30-90 nm), que dificulta su uso en procesos en fase gas [11,12].

El interés en el uso del dióxido de titanio en aplicaciones de muy diversa índole y relevancia tecnológica justifica y exige un mayor esfuerzo en el desarrollo de nuevos métodos de preparación de este material que superen las limitaciones existentes para su viabilidad práctica [13-15]. Aspectos como el tamaño de partícula, la superficie específica y una adecuada estabilidad térmica han sido objeto de numerosas investigaciones que, hasta la fecha, no han logrado compatibilizarlas con otras propiedades esenciales, algunas relacionadas con la cristalinidad, por lo que se tiende a alcanzar una situación de compromiso [16]. De tal forma, sería interesante obtener tanto fotocatalizadores a base de TiO_2 en forma de nanopartículas con elevada superficie específica y adecuada cristalinidad, con el fin de acrecentar su eficiencia en la oxidación fotocatalítica de contaminantes en fase gas [17], como estudiar el soporte de dichas nanopartículas de TiO_2 sobre materiales carbonosos, con el fin de mejorar los inconvenientes antes citados relativos a su pequeño tamaño de partícula [11,12].

Por ello, los objetivos de la presente Tesis Doctoral abarcaban el desarrollo de materiales nanoestructurados basados en dióxido de titanio con el propósito de desarrollar buenas propiedades texturales, combinándolas con una cristalinidad adecuada. Además, se va a estudiar el soporte de nanopartículas de TiO_2 sobre materiales carbonosos, con el objetivo de combinar buenas propiedades texturales, adecuada cristalinidad y, además, facilidad de manejo y recuperación que hagan a estos materiales aptos para su aplicación en fase gas. El presente trabajo de Tesis contempla también el uso de los materiales sintetizados en la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración (100 ppmv). Este compuesto, presente en el humo del tabaco, se ha seleccionado como representativo de los contaminantes presentes en ambientes anteriores.

2. Estructura del trabajo de Tesis

El presente trabajo de Tesis Doctoral, que constituye una continuación de un estudio anterior realizado en el grupo de investigación “Materiales Carbonosos y Medio Ambiente” del Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante, relacionado con la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles usando el fotocatalizador comercial TiO₂ P25, se presenta por compendio de publicaciones y se estructura en los siguientes capítulos:

El *primer capítulo* recoge los objetivos generales y la estructura. El *segundo capítulo* presenta una revisión bibliográfica. El *tercer capítulo* describe los materiales y las distintas técnicas empleadas en el presente estudio. El *cuarto capítulo* analiza el uso de dos agentes de hidrólisis, ácido acético ó isopropanol, y estudia el efecto de un post-tratamiento de calcinación en las propiedades físico-químicas del TiO₂, y por lo tanto en su actividad fotocatalítica respecto a la oxidación de propeno en fase gas. El *quinto capítulo* aborda la síntesis de materiales de TiO₂ nanoestructurados preparados mediante el método sol-gel a bajas temperaturas, desarrollando la cristalización de los xerogeles mediante el tratamiento a reflujo con una mezcla de etanol y ácido (HCl ó HI) y analiza su aplicación en la oxidación fotocatalítica de propeno. El *sexto capítulo* aborda la preparación y caracterización de materiales híbridos de TiO₂ nanoestructurado y nanofibras de carbón como soportes (TiO₂/NFC) preparados mediante el método sol-gel. El *séptimo capítulo* se dedica a la preparación y caracterización de otro tipo de materiales híbridos preparados soportando TiO₂ nanoestructurado obtenido mediante el método sol-gel sobre dos carbones activados con distinta morfología, uno granular y otro esférico (TiO₂/CA). El *octavo capítulo* presenta un resumen y discusión de los resultados presentados en los cuatro capítulos anteriores. El *noveno capítulo* recoge las principales conclusiones de esta Tesis Doctoral.

A continuación, se resume brevemente el contenido de cada uno de los capítulos de la presente memoria de Tesis Doctoral.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

Este capítulo presenta, en primer lugar, los tipos de compuestos orgánicos volátiles (COVs), sus fuentes emisión y su problemática. Continúa con la descripción de las distintas técnicas aplicadas en la eliminación de los COVs, centrándose en los estudios de fotocatalisis heterogénea. Tras esto, se comenta el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas empleando dióxido de titanio como semiconductor y los métodos de preparación de estos fotocatalizadores. Se describe también el efecto de los diferentes parámetros que influyen en la actividad fotocatalítica. Por último, se presentan los resultados publicados relacionados con la oxidación fotocatalítica de propeno a baja concentración en fase gas.

Capítulo 3. Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se incluye una descripción breve de las características y propiedades de los materiales y reactivos empleados durante los experimentos (reactivos, gases,...). También se enumeran y describen las técnicas experimentales empleadas en el presente trabajo de Tesis, así como los dispositivos y montajes utilizados para llevar a cabo la preparación de los fotocatalizadores, la caracterización de los mismos y los ensayos de oxidación fotocatalítica.

Capítulo 4. Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles

Este capítulo aborda la preparación y caracterización de nanopartículas de TiO₂ mediante el método sol-gel a 70 °C con una etapa de secado a 100 °C, estudiando el efecto de dos agentes de hidrólisis, ácido acético ó isopropanol. También se estudia el efecto que la temperatura de un post-tratamiento de calcinación opcional, desde 300 hasta 800 °C, tiene en las propiedades físico-químicas de las nanopartículas de TiO₂ y, por lo tanto, en su actividad fotocatalítica respecto a la oxidación de propeno a concentración baja (100 ppmv). Para ello, se han usado dos lámparas UV con diferentes longitudes de onda, 257.7 nm y 365 nm, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que el agente de hidrólisis y el tratamiento térmico tienen un gran efecto en las propiedades de los materiales preparados y, por ello, en las actividades fotocatalíticas de los mismos. Para las muestras preparadas con isopropanol se ha concluido que llevar a

cabo un post-tratamiento a una temperatura de calcinación entre 300 y 400 °C mejora la actividad fotocatalítica. Respecto a los materiales preparados con ácido acético, el preparado sin ningún post-tratamiento ha demostrado ser el más activo, incluso más activo que los materiales preparados con isopropanol, debido a su elevada cristalinidad y buenas propiedades texturales.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*:

M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. *Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134, 333-343.

Capítulo 5. Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation

En el presente capítulo se aborda la preparación de nanopartículas de TiO₂ mediante un método de síntesis que permite la obtención de materiales de TiO₂ de elevada área superficial y buena cristalinidad a baja temperatura, 40 °C, usando un copolímero de tres bloques de naturaleza no iónica (Pluronic P-123) como surfactante. Para la extracción del surfactante y la cristalización del TiO₂ se ha aplicado un nuevo procedimiento de cristalización consistente en el tratamiento del xerogel lavado y seco con una mezcla en ebullición de ácido/etanol (HCl/EtOH ó HI/EtOH) a refluxo a 78 °C. Estas condiciones permiten preservar la estructura y las propiedades del TiO₂ generado. Una vez caracterizados los materiales de TiO₂ preparados, este capítulo presenta y discute los resultados relativos a su actividad fotocatalítica en la oxidación de propeno con una lámpara UV de 365 nm. Se ha comprobado que la actividad varía de un fotocatalizador a otro dependiendo del ácido usado en la etapa de extracción-cristalización. Además, se ha observado que estos materiales son activos en la oxidación fotocatalítica de propeno usando la lámpara UVA (365 nm), siendo las nanopartículas de TiO₂ obtenidas usando ácido clorhídrico las más activas por su elevada cristalinidad, elevada superficie específica y, sobre todo, por su energía de banda prohibida, del mismo orden que la longitud de onda de la radiación empleada.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*:

M. Ouzzine, J.A. Maciá-Agulló, M.A. Lillo-Ródenas, C. Quijada, A. Linares-Solano. *Synthesis of high Surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155, 285-293.

Capítulo 6. Carbon nanofibres as substrates for the preparation of TiO₂ nanostructured photocatalysts

Este capítulo se centra en la preparación de materiales híbridos TiO₂/NFC preparados depositando TiO₂ sintetizado mediante el método sol-gel sobre nanofibras de carbón con distintas propiedades. Los materiales preparados se han caracterizado desde el punto de vista de la textura porosa, la cristalinidad y la química superficial, tras lo cual se han presentado y discutido los resultados relacionados con la actividad fotocatalítica de propeno usando la lámpara UVC (257.7 nm). Los resultados han mostrado que la actividad fotocatalítica está relacionada con las propiedades físicas y químicas de las nanofibras de carbón usadas como soportes, siendo especialmente interesante para esta aplicación seleccionar nanofibras con cristalinidad intermedia.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista *Applied Catalysis B: Environmental*:

M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. *Carbon nanofibres as substrates for the preparation of TiO₂ nanostructured photocatalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 127, 291-299.

Capítulo 7. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts

En este capítulo se analiza la preparación y caracterización de materiales híbridos TiO₂/carbón activado preparados usando como soportes dos carbones activados con distintas morfologías y propiedades: uno granular y otro esférico. La caracterización de los fotocatalizadores ha mostrado que el recubrimiento del TiO₂ es más homogéneo

en el material esférico con una cristalinidad intermedia en comparación con el carbón granular, con una cristalinidad baja. Se ha comprobado que la actividad catalítica varía dependiendo de la morfología y de la cristalinidad del soporte, mostrando el material híbrido preparado con el carbón esférico una mejor actividad que el preparado con el carbón granular. El buen comportamiento del material preparado sobre el carbón esférico parece estar relacionado con la alta cristalinidad del TiO₂ soportado en este material.

Los resultados de este capítulo han sido objeto de un artículo publicado en la revista Carbon:

M. Ouzzine, A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. *Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts*. Carbon 2014, 67, 104-118.

Capítulo 8. Resumen y discusión de los resultados

En este capítulo se resumen y discuten los resultados más importantes de los cuatro capítulos anteriores, permitiendo comparar mejor los distintos materiales preparados desde el punto de vista de sus distintas propiedades y sus actividades frente a la oxidación de propano a baja concentración.

Capítulo 9. Conclusiones generales

En este capítulo se comentan y describen las conclusiones generales más importantes que se derivan del presente trabajo de Tesis Doctoral.

Además de las publicaciones mencionadas, usadas para presentar el presente trabajo de Tesis Doctoral como compendio de publicaciones, se han publicado trabajos y capítulos de libros que no se incluyen en esta memoria, pero que han sido realizados durante el período de realización de este trabajo de Tesis Doctoral, tales como:

A) Trabajos en revistas científicas

1. A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. *Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes*. Carbon 2014, 68, 296-307.
2. N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. *TiO₂ nanotubes and CNT-TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92, 377-383.

B) Capítulos de libro

1. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Materiales híbridos avanzados TiO₂/AC para oxidación fotocatalítica en fase gas. Actas XII Reunión del Grupo Español del Carbón 2013, Editorial: E.T.S.I. De MINAS Y ENERGÍA (ISBN: 978-84-695-8694-5).
2. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Oxidación fotocatalítica de benceno mediante nanopartículas de TiO₂. Actas XII Reunión del Grupo Español del Carbón 2013, Editorial: E.T.S.I. De MINAS Y ENERGÍA (ISBN: 978-84-695-8694-5).
3. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Estudio de los variables de síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante el método sol-gel para su aplicación en fotocatalisis. Libro de Actas XII Congreso Nacional de Materiales 2012. Editorial: Universidad de Alicante (ISBN: 978-84-695-3316-1).
4. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Preparación de fotocatalizadores híbridos TiO₂ soportado en carbón: efecto del soporte. Actas XI Reunión del Grupo Español del Carbón 2011. Editorial: Abecedario (ISBN 978-84-9978-020-7).

5. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Preparación de materiales híbridos de TiO₂ soportado en carbones esféricos. Actas XI Reunión del Grupo Español del Carbón 2011. Editorial: Abecedario (**ISBN 978-84-9978-020-7**).
6. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano, Preparación de fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ e híbridos carbón/TiO₂. Actas X Reunión del Grupo Español del Carbón 2010. Editorial: Universitat de Girona-LEQUIA (**ISBN: 978-84-8458-308-0**).
7. M. Ouzzine, M.A. Lillo Ródenas, A. Linares Solano. Nanofibras de carbón útiles como plantilla de nanotubos de TiO₂. Actas X Reunión del Grupo Español del Carbón 2010. Editorial: Universitat de Girona-LEQUIA (**ISBN: 978-84-8458-308-0**).

De forma complementaria a las publicaciones indicadas anteriormente, han sido presentados en congresos nacionales e internacionales un total de 12 trabajos (1 Comunicación oral invitada (Keynote), 5 Comunicaciones orales y 7 Comunicaciones en panel (póster)).

3. Referencias

- [1] B. Sánchez, A.I. Cardona, J. Peral, M.I. Litter. Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Editorial CIEMAT, Madrid, España. (2004) 35-67.
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner. Green chemistry. Theory and Practice, New York: Oxford University Press; 1998.
- [3] M.A. Blesa, B. Sánchez. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Editorial CIEMAT, (2004).
- [4] M.P. Cal, S.M. Larson, M.J. Rood. Experimental and modeled results describing the adsorption of acetone and benzene onto activated carbon fibers. Environmental Progress 13 (1994) 26-30.
- [5] M. Tancrede, R. Wilson, L. Zeise, E.A. Crouch. The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: A theoretical survey. Atmospheric Environment 21 (1987) 2187-2205.
- [6] M. Pina, S. Hirsuta, M. Menéndez, J. Santamaría. Eliminación de COVs mediante combustión catalítica. Ediciones CYTED, (2001) 55-60.
- [7] A.K. Ghoshal, S.D. Manjare. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: An analysis. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 15 (2002) 413-421.
- [8] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today 53 (1999) 115-129.
- [9] A. Fernández-Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieves. Point of zero charge estimation for a TiO_2 /water interface. Progress in Colloid & Polymer Science 110 (1998) 21-24.
- [10] Degussa AG, Technical Bulletin Pigments N°.26, AEROSIL® as a Raw Material, 4th Edition, 1991.
- [11] J. Zhao, X. Yang. Photocatalytic oxidation for indoor purification: A literature review. Building & Environment 38 (2003) 645-654.
- [12] M. Anpo. Photocatalysis on small particle TiO_2 catalysts. Reaction intermediates and reaction mechanisms. Research on Chemical Intermediates 11 (1989) 67-106.
- [13] T. Nakatsuji, L. Räsänen. Kemira Pigments Oy. Titanium dioxide photocatalyst and a method of preparation and uses of the same. WO03/048048 A1 (12-06-2003).

- [14] K. Madhusudan Reddy, C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama. Preparation, characterization and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂. *Journal Solid State Chemistry* 158 (2001) 180-186.
- [15] H. Kominami, J.I. Kato, S.-Y. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani. Synthesis of titanium (IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: High temperatura hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 165-171.
- [16] J. Kim, K. Ch. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2863-2872.
- [17] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, F. Honggang. Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂. *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 49-54.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Introducción

Este capítulo introduce aspectos relevantes para la comprensión del presente trabajo de Tesis. En primer lugar, se presentan y discuten los compuestos orgánicos volátiles (COVs), sus fuentes de emisión y sus efectos perjudiciales para la salud de los seres vivos y para el medioambiente, centrándose en un compuesto representativo, el propeno. A continuación, se abordan las distintas técnicas aplicables para la eliminación de los COVs y se destaca la importancia de la fotocatalisis heterogénea, comentándose sus principales características, aplicaciones, ventajas y desventajas. Tras esto, se detallan los mecanismos de las reacciones fotocatalíticas, destacando aquellas en las que se emplea el dióxido de titanio, seleccionado como fotocatalizador base de este trabajo de investigación. Después de describir los distintos procesos de síntesis del TiO_2 , se aborda el efecto de los diferentes parámetros que influyen en la oxidación fotocatalítica. Finalmente, se comentan los resultados publicados más relacionados con este estudio.

2. Contaminación atmosférica

La protección ambiental es uno de los principales pilares políticos de la Unión Europea desde que en 1986 se inició una nueva fase comunitaria, al incorporarse el Título VII sobre protección del medio ambiente en el Acta Única Europea, siendo la reducción de la contaminación atmosférica un factor primordial en la protección del ecosistema y de la salud pública. Según el artículo I de la ley 34/2007 del 15 de noviembre de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera se define contaminación atmosférica como la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que implican una molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza.

De acuerdo con esta definición, la contaminación atmosférica puede ser de naturaleza física (contaminación acústica, radiación electromagnética o radiactiva) o química. En referencia a la contaminación química se pueden diferenciar dos grandes grupos: los contaminantes primarios, que son aquellos que se emiten de forma directa a la atmósfera, y los secundarios, que engloban aquellas especies que no se emiten como tales directamente a la atmósfera, sino que se forman en ella por interacciones de otras

especies. La relación de contaminantes atmosféricos citados en el Anexo I de la ley 34/200, de 15 de noviembre, de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera es la siguiente:

- Óxidos de azufre y otros compuestos de azufre.
- Óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno.
- Óxidos de carbono
- Ozono.
- Compuestos orgánicos volátiles.
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos persistentes.
- Metales y sus compuestos.
- Material particulado
- Amianto (Partículas en suspensión, fibras).
- Halógenos y sus compuestos.
- Cianuros.
- Policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos.
- Sustancias y preparados respecto de los cuales existan indicios razonables de que posean propiedades cancerígenas, mutagénicas, xenoestrógenas o puedan afectar a la reproducción a través del aire.
- Sustancias que atacan la capa de ozono.

Los COVs presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes emisoras diferentes, fuentes naturales y de origen antropogénico. Estas últimas se pueden dividir, a su vez, en dos tipos de fuentes, fijas ó móviles. La Tabla 1 resume el origen de los COV atmosféricos.

Tabla 1. Origen de los COVs atmosféricos.

Fuentes naturales	Fuentes antropogénicas fijas	Fuentes antropogénicas móviles
	Procesos de combustión	
	Uso de disolventes	
Emisiones volcánicas	Procesos de desengrasado	Emisiones de inquemados
Emisiones de pantanos	Industria petroquímica	Evaporación (depósitos)
Emisiones vegetales	Industria de los plásticos	Emisiones de los
Emanaciones animales	Industria química de síntesis	vehículos
Incendios	Industria farmacéutica	Accidentes
	Industria alimentaria	
	Industria textil	
	Industria siderometalúrgica	
	Industria del frío	
	Tratamiento de aguas residuales	

3. Problemática y control de las emisiones con COVs en aire

3.1. Los compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Según la normativa legal vigente, “*Un compuesto orgánico volátil (COV) es todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o superior, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso*” [1].

La definición más aceptada de los compuestos orgánicos volátiles es la de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa del año 1991, que textualmente especifica “compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos compuestos orgánicos de naturaleza antropogénica, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno” [2]. Se incluyen así una amplia variedad de compuestos entre los que se encuentran aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos orgánicos, alcoholes e hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados. La definición de COV dada por Naciones Unidas

excluye expresamente el metano, dado su bajo potencial para la formación de neblina fotoquímica y la gran importancia que tienen las emisiones no antropogénicas de metano. Sin embargo, actualmente está empezando a ser considerado por numerosos autores como un COV por su elevado potencial de calentamiento global (20 veces mayor que el del CO₂) y por la analogía química con otros COVs. Así, los listados de la EPA (“Environmental Protection Agency”) distinguen entre COVs (incluyendo el metano) y NMCOVs (COVs distintos del metano) [3].

Las investigaciones concernientes a los compuestos orgánicos volátiles han tenido un creciente interés debido a su impacto en el medio ambiente y en la salud de los seres vivos. Esto se puede observar en la Figura 1, donde se muestra el número de publicaciones relacionadas con los compuestos orgánicos volátiles (COVs), que han crecido considerablemente en la última década, pasando de una media anual de 1123 trabajos en 2000, a los 3004 artículos publicados en el año 2012. Estos datos han sido tomados de la base de datos SCOPUS.

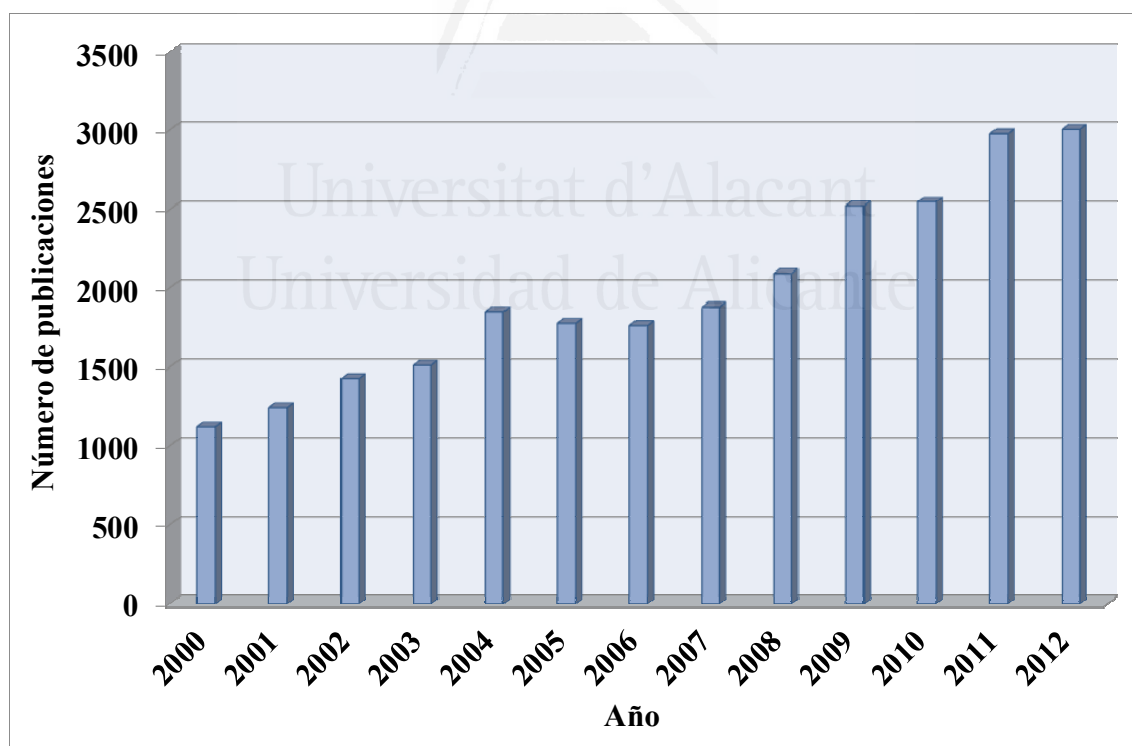


Figura 1. Publicaciones relacionadas con el estudio de los compuestos orgánicos volátiles entre 2000-2012 (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: “Volatile organic compounds”).

Muchas investigaciones se centran en los COVs emitidos por actividades industriales. Desde el 2000, varios estudios están llevando a cabo la identificación de compuestos orgánicos volátiles en ambientes interiores (de viviendas, oficinas, guarderías...) [4]. En general, las concentraciones de COVs son mayores en los ambientes interiores que en el aire libre [4].

Se estima que entre 50 y 100 compuestos orgánicos volátiles distintos están presentes en ambientes interiores, cada compuesto con una concentración del orden de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o con bajas concentraciones (ppb) [5]. Los compuestos más frecuentes en ambientes interiores se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de algunos de los COVs presentes en ambientes interiores.

Acetaldehído	Etileno	<u>Propeno</u>
Benceno	Formaldehido	Tolueno
Butano	Heptano	Tricloroetileno
Etilbenceno	Metilfurano	Xileno

Así, el humo del tabaco se considera una de las fuentes importantes de los COVs en ambientes interiores. Por ello, de entre los distintos COVs existentes, el presente trabajo de Tesis Doctoral se centra en el propeno, uno de los componentes principales del humo del tabaco [6,7]. Este hidrocarburo tiene efectos perjudiciales sobre la salud humana [8]. El propeno o propileno es un hidrocarburo gaseoso perteneciente a los alquenos, incoloro e inodoro.

La Figura 2 presenta la molécula de propeno:

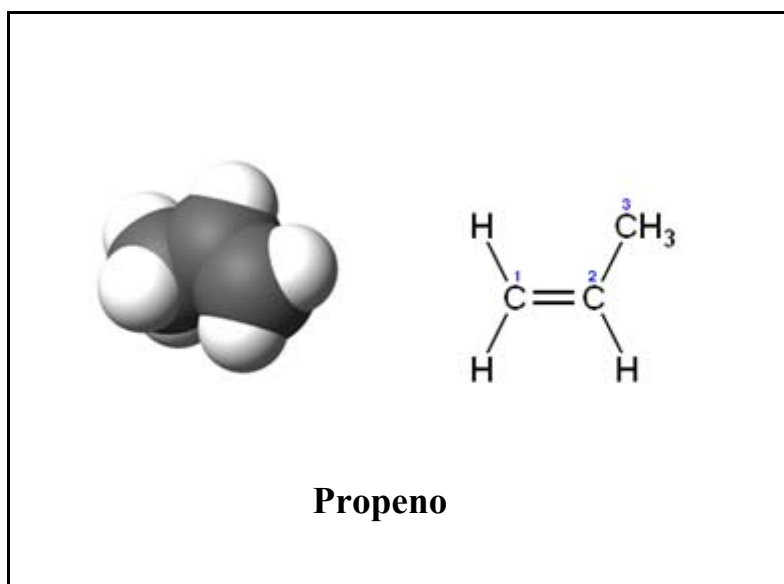


Figura 2. Esquema de la estructura química de la molécula de propeno.

La Tabla 3 presenta un resumen de sus propiedades físicas y químicas más características.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del propeno.

Propeno	
Fórmula	C ₃ H ₆
Masa molecular (g/mol)	42.10
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	0.52
Punto de fusión (°C)	-185.30
Punto de ebullición (°C)	-48
Temperatura de ignición (°C)	460
Presión de vapor a 20 °C (mmHg)	7.65

3.2. Efectos nocivos de los COVs

Los compuestos orgánicos volátiles aparecen en la mayoría de las emisiones de los procesos industriales y constituyen uno de los grupos de contaminantes traza más importantes de la atmósfera [9]. Estos compuestos también aparecen dentro de las

instalaciones, en ambientes interiores, donde pasamos un 90% de nuestro tiempo [10]. Es una prioridad limpiar el aire que se respira en el trabajo, en el coche, en el transporte público, en las escuelas o en los centros comerciales, porque la calidad del aire afecta a la salud y al bienestar [9].

En base a su origen, los COVs atmosféricos se pueden clasificar en dos grandes grupos, según procedan de fuentes naturales o de origen antropogénico. Estos últimos se pueden dividir, a su vez, en dos tipos de fuentes, fijas ó móviles. Entre los COVs que frecuentemente se encuentran en la atmósfera, se pueden citar los que se muestran en la Tabla 4 [11].

Tabla 4. Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según la Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono [11].

Etano	Cis-2-buteno	n-Heptano	1,2,3-Trimetilbenceno
Etileno	1,3-Butadieno	n-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
Acetileno	n-Pentano	i-Octano	Hidrocarburos totales no metánicos ¹
Propano	i-Pentano	Benceno	Formaldehido
<i>Propeno</i>	1-Penteno	Tolueno	
n-Butano	2-Penteno	Etilbenceno	
i-Butano	Isopropeno	m,p-Xileno	
1-Buteno	n-Hexano	o-Xileno	
Trans-2-Buteno	i-Hexeno	1,2,4-Trimetilbenceno	

¹ corresponden a la suma de todos los hidrocarburos identificados y no identificados por cromatografía de gases en el intervalo de C2 a C12.

La Figura 3 resume el origen de los COVs y los mecanismos de contaminación atmosférica [12,13].

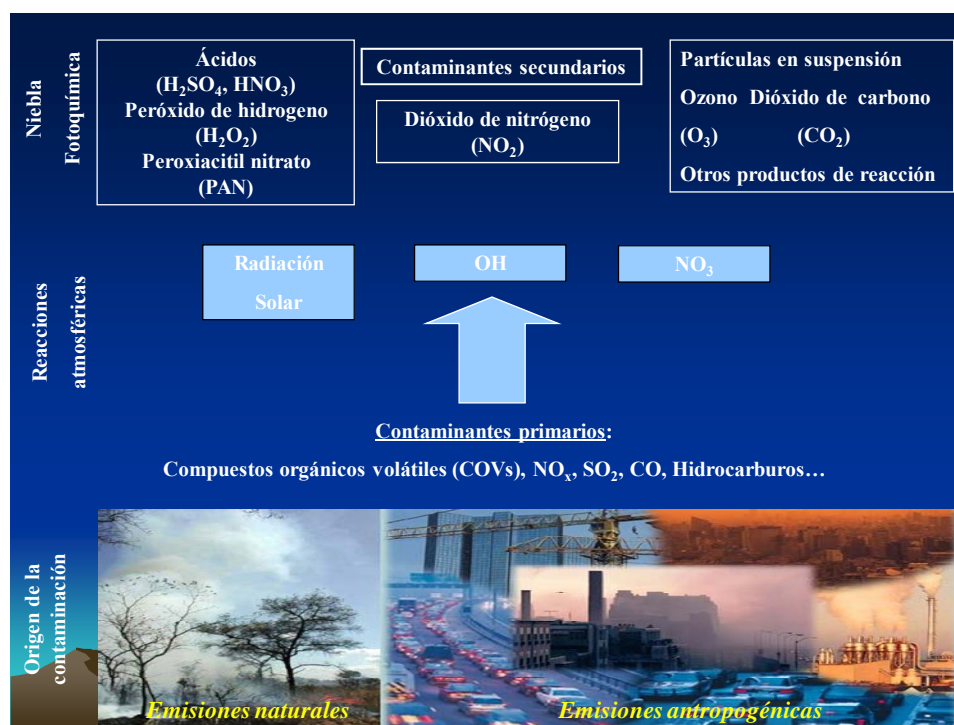


Figura 3. Fuentes de la contaminación atmosférica.

El peligro de los compuestos orgánicos volátiles se debe a su elevada volatilidad y persistencia en el ambiente, así como a la posibilidad de ser transportados a grandes distancias desde el foco emisor y a su capacidad de sufrir procesos de transformación en la atmósfera, generando compuestos de mayor toxicidad [9].

Entre los distintos compuestos orgánicos volátiles, el presente trabajo de Tesis se centra en el estudio de la oxidación fotocatalítica de propeno a baja concentración (100 ppmv) en aire.

Las emisiones con COVs tienen varios efectos perjudiciales para la salud de seres vivos y para el medioambiente. Así, estos compuestos pueden provocar problemas relacionados fundamentalmente con el sistema nervioso central [14]. Además, son conocidos los siguientes efectos sobre la salud, que pueden ser más o menos pronunciados en función del tiempo de exposición: irritación de las mucosas externas, efectos cancerígenos y teratogénicos [15,16],...

En relación con el medioambiente, caben citar su influencia en:

- **Lluvia ácida:** los compuestos orgánicos volátiles tiene un importante papel en la lluvia ácida debido a su influencia sobre el ozono, agente que oxida al SO_2 o al NO_2 dando lugar a ácido sulfúrico o ácido nítrico, que vuelven a la tierra con las precipitaciones de lluvia y nieve [17]. La lluvia ácida es la causante de la acidificación del suelo y aguas, así como de la destrucción de la vegetación debido a los ácidos.

- **Niebla fotoquímica (Smog fotoquímico):** los compuestos orgánicos volátiles reaccionan con los óxidos de nitrógeno procedentes de los procesos de combustión por acción de los rayos ultravioleta, obteniéndose como productos de reacción los oxidantes fotoquímicos. Éstos radicales libres pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico produciendo ozono, que puede ocasionar daños graves en la vegetación o irritación ocular para los humanos.

- **Cambio climático:** este proceso ha acaparado recientemente la atención de los medios, y hace referencia a un calentamiento de la tierra provocado por el aumento de las emisiones gaseosas en la atmósfera. Estos gases atrapan las radiaciones ultravioleta terrestres y producen un aumento de la temperatura de la tierra de 1.5 °C [18]. Entre los gases que producen este efecto, habitualmente denominados gases de efecto invernadero, se encuentran el dióxido de carbono, los compuestos orgánicos volátiles y el ozono [18].

A la problemática que se acaba de exponer, hay que añadir que los efectos nocivos de estos compuestos, presentes tanto en emisiones gaseosas como en corrientes líquidas, comienzan a mostrarse a muy bajas concentraciones [19,20]. En el caso de las emisiones gaseosas, los compuestos orgánicos volátiles comienzan a ser nocivos en concentraciones de partes por millón en volumen (ppmv) o incluso inferiores [21].

4. Métodos de eliminación de COVs

Como consecuencia de las disposiciones legislativas, cada día más estrictas por los efectos nocivos antes comentados, se hace necesario seleccionar el tratamiento más adecuado para cada corriente de gas contaminado. En esta selección los parámetros a

tener en cuenta son el flujo, naturaleza y concentración del contaminante, los límites de emisión exigidos y la presencia o no de sólidos en las corrientes gaseosas [22].

La modificación de equipos y procesos debe ser la primera alternativa tenida en cuenta para evitar la emisión de COVs a la atmósfera [22]. Sin embargo, la mayoría de las veces no es posible, o no se consiguen eliminar totalmente estos compuestos, siendo necesario algún tipo de procesamiento adicional de los efluentes en el punto de emisión para alcanzar los niveles exigidos [23]. Cuando esto ocurre, existen dos conjuntos de técnicas para reducir las emisiones de COVs: destructivas y no destructivas [24]. Las primeras conllevan una transformación química de los COVs bien a compuestos inertes, o al menos a compuestos con menor peligrosidad [22]. Las segundas se caracterizan porque retienen o eliminan de las corrientes gaseosas dichos compuestos, pero sin transformarlos [22]. En este último caso, la depuración ocurre por un cambio de fase del compuesto contaminante [22].

En la Figura 4 se enumeran las diferentes clases de técnicas que se suelen emplear, de acuerdo con el flujo del aire a tratar y la concentración de contaminantes.

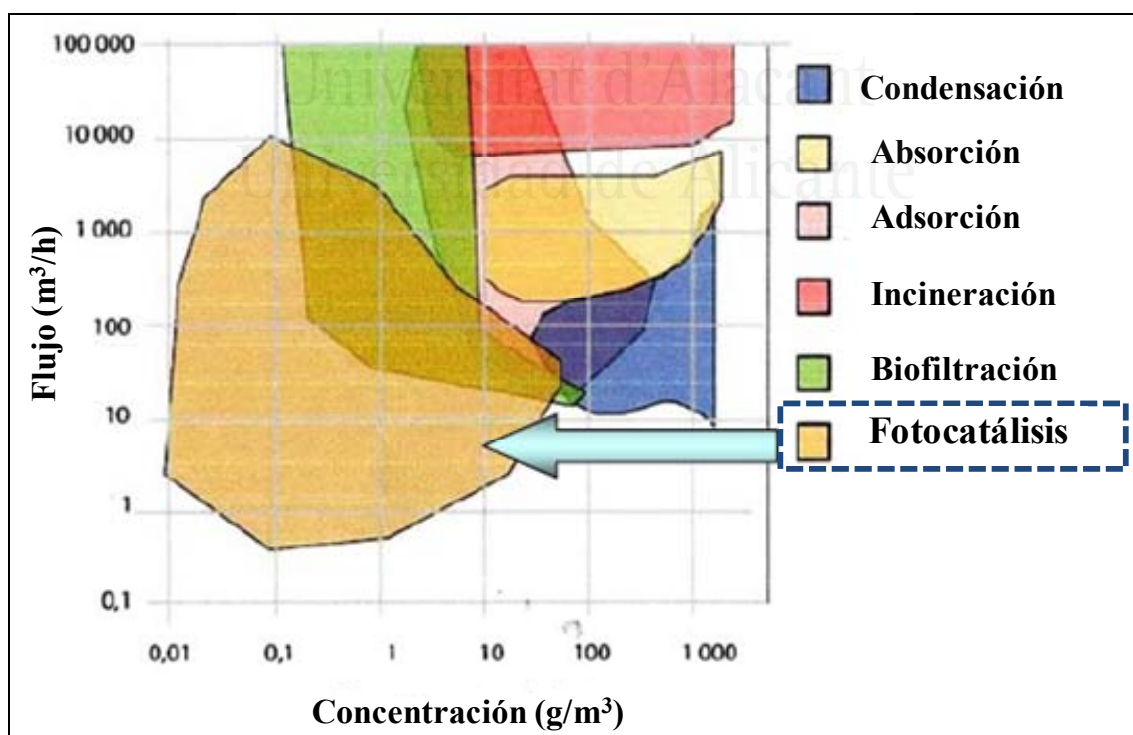


Figura 4. Tecnologías de tratamiento de los efluentes gaseosos en función del flujo y la concentración de las corrientes con contaminantes.

4.1. Procesos convencionales

A continuación, se presenta una descripción breve de cada una de las técnicas citadas.

- **Adsorción:** es un método usado en las aplicaciones industriales para tratar los COVs emitidos, incluso a concentraciones bajas [25,26], y consiste en retener en un adsorbente poroso las moléculas de COV [27,28]. Cuando el tratamiento de estos contaminantes se produce mediante adsorción, ésta es sólo la primera etapa del proceso, ya que suele ser necesaria una segunda etapa para regenerar el adsorbente, que permite su reutilización [27]. Existen distintos adsorbentes, como carbón activado (CA) o zeolitas [29,30], que se emplean debido a sus propiedades texturales tales como su estructura y textura porosa o química superficial [29].
- **Condensación:** es un proceso por el cual, a una temperatura baja, una corriente de gas pasa a fase líquida [31,32]. Es recomendable emplearlo junto con otro método, como la adsorción, para controlar mejor la eliminación de los COVs [33]. En general, este proceso es aplicable a elevadas concentraciones y flujos altos [33].
- **Absorción:** el método de absorción consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de un disolvente con el cual forma una solución no volátil [34,35]. La absorción de un componente gaseoso por un líquido sólo ocurrirá si el líquido contiene una concentración del compuesto gaseoso a extraer menor que la concentración de saturación. Dependiendo de la solubilidad del COV, se selecciona el disolvente más adecuado a emplear (agua, aceites minerales y otros aceites de petróleo no volátiles) [36]. También es necesario seleccionar un disolvente con una capacidad de absorción alta, una estabilidad térmica buena y posibilidad de reutilización. Este método se suele emplear para concentraciones altas de COVs [25], entre 500 y 5000 ppmv, con una eficiencia del 95-98% [35].

- **Biofiltración:** es un método de tratamiento de COVs a concentraciones bajas y se basa en la biodegradación de los contaminantes en presencia de microorganismos [37,38]. Aplicando esta técnica, los productos finales que se obtienen son agua, CO₂ y ácidos minerales [39]. La eficiencia de la biofiltración está relacionada con la selección del biofiltro adecuado [38]. Los microorganismos se cultivan en un soporte inerte que permite un buen contacto con los COVs. Así, los biofiltros suelen estar compuestos por varios materiales, tales como abono, turba, madera, astillas, carbón activado, etc. En las aplicaciones industriales suele haber variaciones en la concentración y en el flujo de corriente de los COVs, lo que provoca que la biofiltración sea difícilmente aplicable como técnica de eliminación de los mismos [40-42].

- **Oxidación térmica:** la oxidación térmica permite convertir los COVs en dióxido de carbono y agua [43], aunque en ocasiones se pueden producir monóxido de carbono y algunos COVs nocivos [44]. El proceso consiste en calentar la corriente de gas hasta la temperatura necesaria, generalmente entre 700 °C y 1000 °C, para la oxidación de los contaminantes. Se requiere mantener esta temperatura durante un rango de tiempo entre 0.5-1s [45]. Este proceso tiene una eficiencia de eliminación alta, entre 95% y 99% [45] y está recomendado para contaminantes a concentraciones en el intervalo de 100-2000 ppmv [45]. Los sistemas de oxidación térmica tienen una buena rentabilidad y una vida útil prolongada. Sin embargo, esta técnica muestra algunas desventajas, tales como la necesidad de emplear temperaturas elevadas (hasta 1000 °C), un consumo de combustible considerable, los costes operacionales altos y la posible generación de subproductos nocivos [46].

- **Oxidación catalítica:** la oxidación catalítica de los COVs tiene lugar a temperaturas mucho más bajas que en la oxidación térmica (entre 300 °C y 500 °C), y en presencia de un catalizador [47]. En este proceso se emplean, sobre todo, dos tipos de catalizadores: metales nobles soportados y óxidos de metales de transición. En general, los metales nobles muestran una actividad más alta que los óxidos metálicos, aunque estos últimos tienen menor precio y una vida más larga [47]. La selección del tipo de catalizador depende de algunos factores,

tales como el flujo de gas y el tipo de contaminante a tratar [48]. La oxidación catalítica se puede emplear para eliminar los subproductos de la oxidación térmica, conduciendo a un mayor porcentaje de CO₂ [27,28].

4.2. Procesos de oxidación avanzados

Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) están basados en procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo (OH[•]). Estos radicales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, lo que conlleva su generación de manera “in situ” por medio de distintos procesos.

Entre las características más positivas de los POAs destaca su capacidad potencial para llevar a cabo la mineralización total de los contaminantes orgánicos e inorgánicos hasta dióxido de carbono y agua hecho especialmente interesante si se quiere evitar subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que si puede originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación total.

Su clasificación (Tabla 5) se basa principalmente en el procedimiento empleado para la generación de éstos radicales, ya sea por métodos fotoquímicos, inducidos por la luz, o a través de reacciones químicas de oxidación/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía. Ambos procesos poseen una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [49].

Tabla 5. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) [50-52].

<i>Procesos fotoquímicos</i>	<i>Procesos no fotoquímicos</i>
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
UV/peróxido de hidrógeno	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/O ₃	Procesos Fentón (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
Foto-Fentón y relacionadas	Oxidación electroquímica
Oxidación en agua sub y supercrítica	Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones
<u>Fotocatálisis heterogénea (TiO₂/UV...)</u>	Plasma no térmico
	Descarga electrohidráulica-Ultrasonido

Entre los diversos Procesos de Oxidación Avanzados, a continuación se presta mayor atención a la eliminación de compuestos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO₂/UV), por ser el proceso usado en el presente trabajo y por ser un proceso que se está desarrollando rápidamente en ingeniería ambiental, sobre todo a nivel de laboratorio, y que ya está siendo aplicado en varios sectores industriales, incluido en sistemas de purificación del aire [53]. La técnica de fotocatalisis parece el tratamiento más limpio y adecuado del aire con pequeño volumen (baja concentración y bajo flujo).

5. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea, así como otros procesos de oxidación avanzada, son buenos ejemplos del empleo de catalizadores para el tratamiento y degradación de contaminantes [54]. La IUPAC define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato [55]. Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debido a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador, que a su vez podrían ceder electrones al catalizador [56]. El primer caso es el más habitual y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea.

Muchos de los fotocatalizadores estudiados son óxidos metálicos (ej. TiO_2 y ZnO) y calcogenuros (ej. CdS , ZnS , CdSe , ZnSe y CdTe). Los criterios de selección de los mismos dependen en gran medida del potencial redox, tanto del potencial de su banda de conducción, que ha de ser suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o al contaminante, como del de su banda de valencia, que ha de ser suficientemente negativo para reducir el oxígeno o las especies que se deban reducir.

La Figura 5 muestra las energías de banda prohibida para distintos semiconductores, que pueden ser expresadas en eV (escala izquierda de la Figura 5) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la Figura 5).

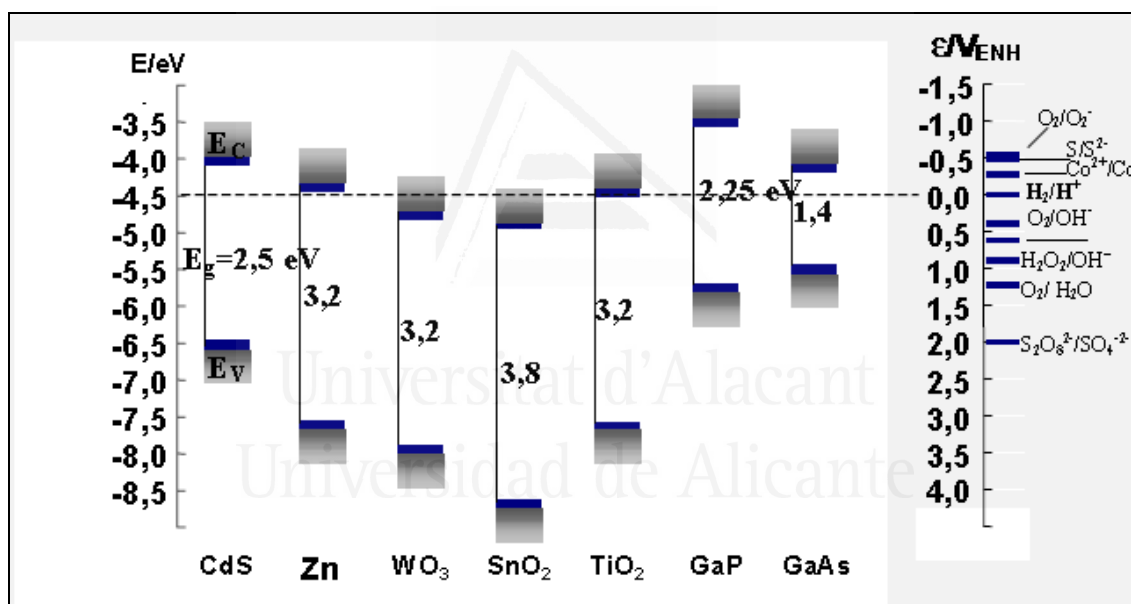
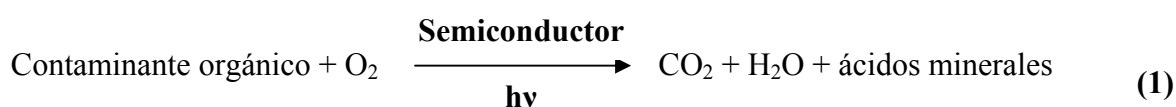


Figura 5. Energías de banda prohibida y posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores, junto con algunos potenciales redox [57,58].

A pesar de que en el caso del TiO_2 el valor de energía de banda prohibida no es el óptimo para el aprovechamiento de la luz solar, su mayor resistencia a la corrosión foto-inducida, junto a su bajo coste e inocuidad, hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en los procesos de oxidación fotocatalítica.

5.1. Principios de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se basa en una reacción catalítica en la que tiene lugar la absorción directa o indirecta de luz ultravioleta (UV), ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (de lámparas), por un material sólido inorgánico, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , para promover pares “hueco-electrón” con extraordinario potencial oxidante y reductor y, por lo tanto, capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [59-61], e incluso la mineralización de gran variedad de compuestos orgánicos en fase gas o acuosa [62]. La reacción global siguiente resume este proceso [63]:



Una de las aplicaciones de la fotocatalisis se centra en la resolución de problemas ambientales, como puede ser la depuración de agua, aire o suelos [64], utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador [55]. En este caso, se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente) como se muestra en la Figura 6.

Para comprender un poco más el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos, en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen orbitales localizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas “bandas” [65-68].

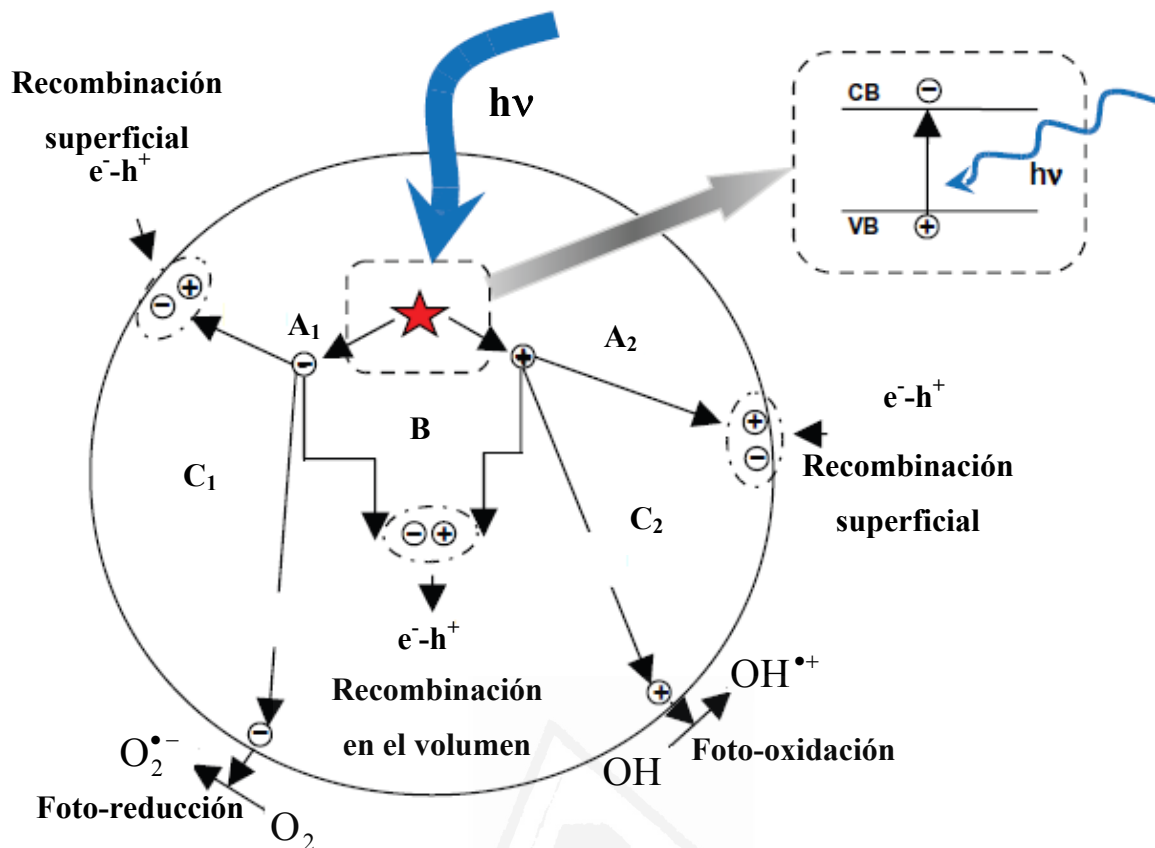


Figura 6. Esquema de los principales procesos que transcurren en la superficie de una partícula de semiconductor tras la excitación electrónica [69].

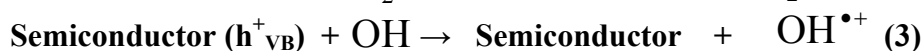
Estos niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la banda de valencia (BV), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la banda de conducción (BC), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado, vacíos de electrones. En los materiales conductores, la BV y BC se solapan [70]. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones. Esta zona recibe el nombre de “banda prohibida” o “band gap” y su amplitud (E_g) es inferior a 2 eV para los semiconductores y superior a 2 eV para los aislantes [70].

Los semiconductores pueden conducir electricidad cuando aumenta su energía térmica o tiene lugar la incidencia de un fotón de luz de energía igual o superior a la E_g , provocando la promoción de un electrón (e^-) de la BV a la BC, dejando una vacante en

la primera, con carga formal positiva, que recibe el nombre de hueco (h^+). Ambos portadores de carga, electrón y hueco, pueden moverse libremente en sus respectivas bandas, aunque si existe un campo eléctrico se desplazarán en sentidos opuestos como consecuencia del diferente signo de su carga [71,72]. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del semiconductor, donde son atrapadas, y facilitan una reacción de oxidación-reducción en presencia de oxígeno.

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los huecos que han quedado en la banda de valencia.

Tal como muestra la Figura 6, los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos. Por un lado, ambas especies pueden migrar a la superficie de la partícula del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula [73], ya sean especies orgánicas o inorgánicas [74]. Los electrones reducen a un aceptor de electrones, O_2 , adsorbido en la superficie del semiconductor, generando un radical aniónico $O_2^{\bullet-}$ (ecuación (2) y camino (C₁) de la Figura 6) [69]. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un electrón de una especie H_2O dadora de electrones (o los iones OH^- adsorbidos), generando un catión radical $OH^{\bullet+}$ (ecuación (3) y camino (C₂) de la Figura 6) [69]. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Estos iones radicales ($O_2^{\bullet-}$ y $OH^{\bullet+}$) son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos [75] o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior y participar en una reacción química. Como se representa según la reacción siguiente:



Los requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial se muestran esquemáticamente en la Figura 7. La reducción fotoinducida está permitida termodinámicamente ($\Delta G^\circ < 0$) para moléculas con un potencial de reducción menos negativo que el límite de la banda de conducción del semiconductor (excepto si existen limitaciones cinéticas) [75]. Por consideraciones similares, la oxidación fotoinducida puede ocurrirle a cualquier molécula que posea un potencial de oxidación menos positivo que el límite de la banda de valencia del semiconductor, siempre que la velocidad de formación del radical catiónico sea competitiva desde el punto de vista cinético con los otros procesos.

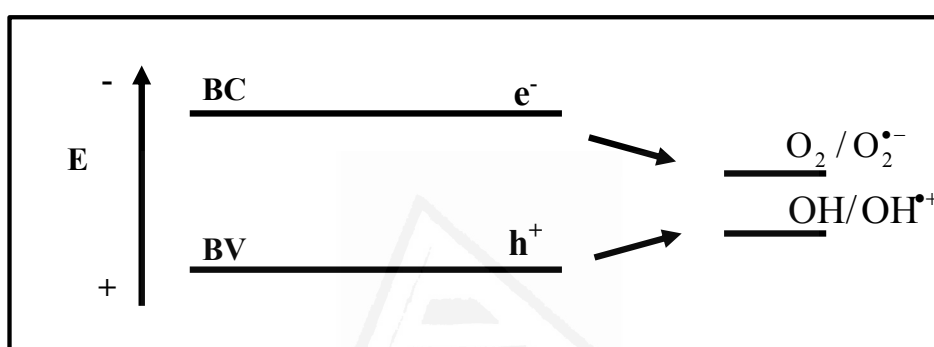


Figura 7. Requisitos termodinámicos para la transferencia electrónica interfacial en la superficie iluminada de un semiconductor. El potencial E está medido respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno.

En competición con el proceso de transferencia electrónica interfacial, se encuentra el de recombinación electrón-hueco. La recombinación puede ocurrir tanto en el interior de la partícula del semiconductor (camino B de la Figura 6) como en su superficie (camino A de la Figura 6), y va acompañada de liberación de calor. Debe señalarse que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [79]. Evitar este proceso constituye un área de investigación importante en fotocatalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de los semiconductores. Más adelante, se comentan algunas de las estrategias que se investigan actualmente para evitar este proceso.

En la Tabla 6 se resumen las ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea [76].

VENTAJAS
Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica
Presenta alto poder oxidativo y baja selectividad
El contaminante no cambia de fase, sino que se elimina
Es posible descontaminar simultáneamente a la desinfección o autolimpieza
La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas artificiales (UV)
Fácil adaptación a condiciones operativas variables
Elevada eficiencia para oxidar COVs a concentraciones muy bajas (ppb)
El TiO ₂ presenta gran estabilidad química, es barato y abundante
Se puede combinar con otros tratamientos
DESVANTAJAS
Alta probabilidad de recombinación electrón–hueco
Baja eficiencia con luz visible
La cinética es lenta y el rendimiento fotónico es bajo
Dificultad para el desarrollo de fotocatalizadores soportados que resulten eficientes y duraderos
Posibilidad de formación de productos de oxidación parcial
Posibilidad de desactivación del fotocatalizador

5.2. Antecedentes y parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis

El descubrimiento de los procesos fotocatalíticos se atribuye a dos investigaciones diferentes, muy próximas en el tiempo, y con objetivos bastante alejados en lo que al medio ambiente se refiere. En 1972, A. Fujishima y K. Honda [77,78] fueron los pioneros en la producción de hidrogeno (H₂) a partir de agua mediante un proceso electroquímico empleando un electrodo a base de dióxido de titanio (TiO₂) y otro de platino, usando una lámpara de Xenon como fuente de luz [79,80]. La respuesta científica a tan interesante descubrimiento no fue inmediata, y sólo cuando las comunidades internacionales empezaron a hacerse eco de los serios problemas medioambientales empezó a surgir un creciente interés y una masiva

incorporación de grupos de investigación al tema [81]. Este hecho se ve reflejado en las numerosas publicaciones en el área de fotocatalisis (Figura 8) o en el área de fotocatalisis en fase gas (Figura 9). En estas dos figuras se presenta el número de artículos científicos en el área de la fotocatalisis mediante dióxido de titanio por año.

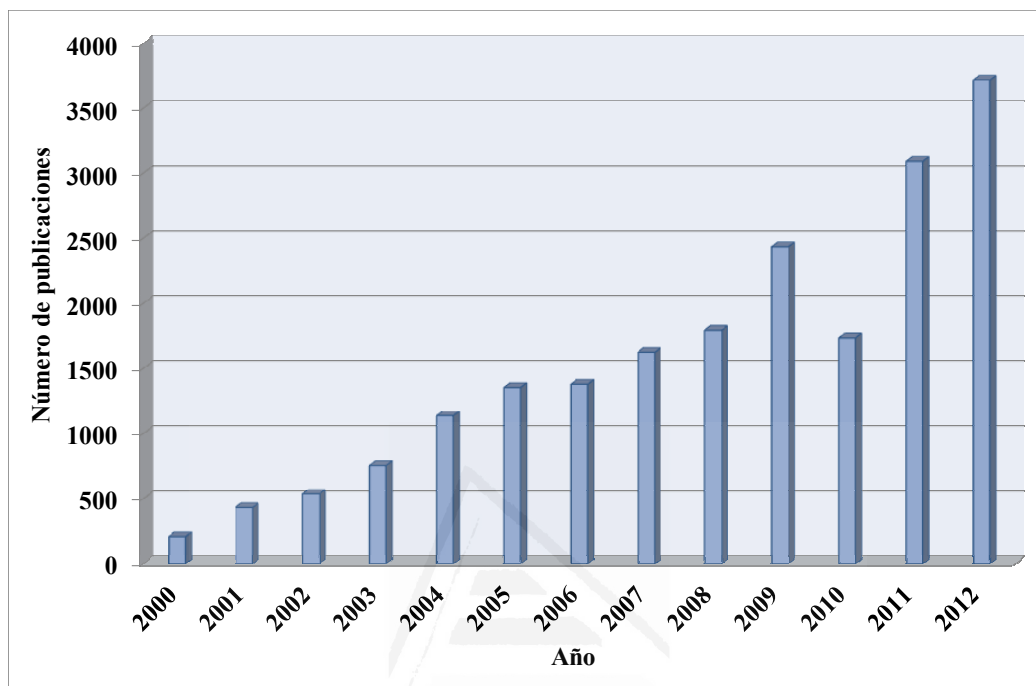


Figura 8. Publicaciones relacionadas con el estudio del proceso de fotocatalisis entre 2000-2012. (Fuente: www.scopus.com; palabra clave utilizada en la búsqueda: Photocatalysis).

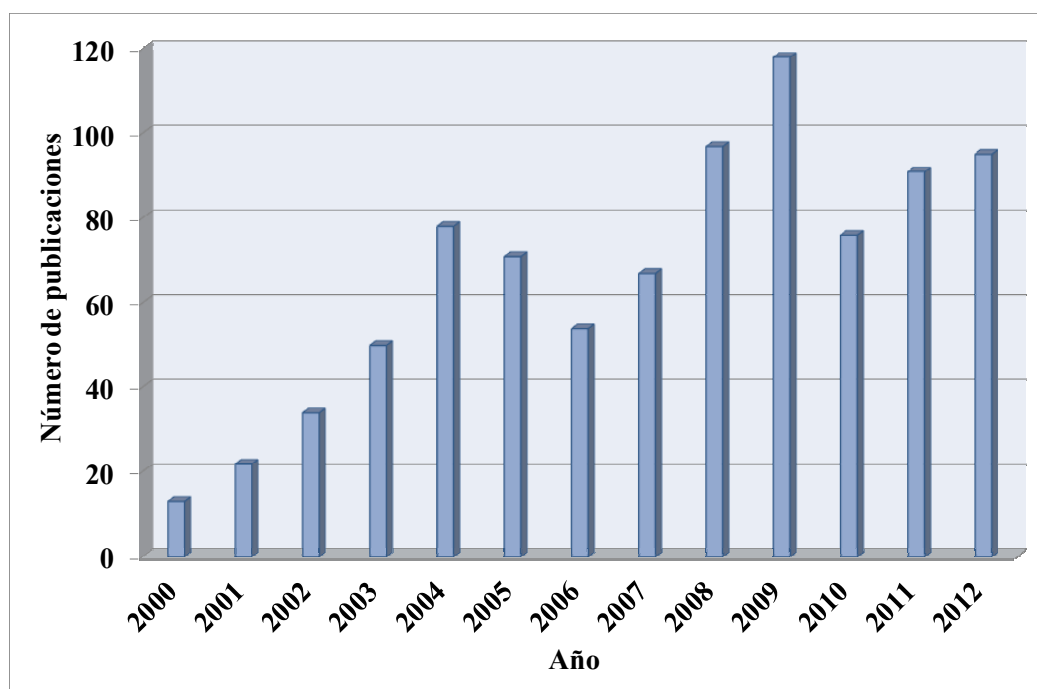


Figura 9. Publicaciones relacionadas con el estudio del proceso de fotocatalisis entre 2000-2012. (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: Photocatalysis in gas phase).

Actualmente, las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea, que pueden dividirse, a grosso modo, en energéticas y medioambientales, incluyen una gran variedad de reacciones: oxidación total o parcial, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, reducción o deposición de metales, tratamiento de aguas, eliminación de contaminantes gaseosos, etc. [82,83]. Consecuentemente, existe un gran número de ejemplos de fotocatalisis aplicada a diversas áreas, las cuales ya se encuentran en etapa de implementación comercial. Algunas de estas aplicaciones se muestran en la Tabla 7. Así existen compañías que comercializan productos fotocatalíticamente activos basados en el TiO_2 , sobre todo japonesas. Entre estas compañías, la compañía Sharp Co. (Sharp Co., Ltd.; Daikin Ind., Ltd.; Toyota Home, Ltd) comercializa fotocatalizadores para depuración del aire, y Kurare Inc. fábrica fibras textiles antibacterianas que contienen TiO_2 . Existen también sistemas superhidrofilicos, autolimpiables [84], materiales de recubrimiento para coches (Toto, Inc.) y cementos que contienen TiO_2 (Taiheiyou Cement, Inc.) [84]. Este último material puede ser utilizado en los hospitales para mantener las paredes esterilizadas y libres de bacterias.

El número de publicaciones sobre la aplicación de la fotocatalisis en fase gaseosa es considerablemente menor que el correspondiente a estudios en fase acuosa, pero está creciendo rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales.

Tabla 7. Algunas aplicaciones de la fotocatalisis [76].

Propiedad	Categoría	Aplicaciones
Autolimpiado	Materiales para construcciones residenciales y oficinas	Componentes para cocina y baño, azulejos para exteriores, superficies plásticas, revestimientos de aluminio.
	Lámparas para interiores y exteriores y sistemas relacionados	Papel translúcido para cubiertas de lámparas, recubrimientos para lámparas fluorescentes y vidrio para lámparas de túneles.
	Materiales para carreteras	Paredes de túneles, paredes anti-ruido, señales de tráfico y reflectores.
Limpieza de aire	Limpiadores de aire para interiores	Limpiadores de aire para habitaciones, aires acondicionados y limpiadores de aire para fábricas.
	Purificadores de aire para exteriores	Cementos para autopistas, carreteras y caminos, paredes para túneles, paredes a prueba de ruido y paredes para construcción.
urificación de agua	Agua potable	Agua de ríos, pozos, lagos y tanques de almacenamiento.
Otros		Tanques de alimentación para peces, aguas de drenaje y aguas de desecho industrial.

En el proceso fotocatalítico, además de las características del semiconductor usado, influyen otros parámetros en el mecanismo y la cinética de la reacción fotocatalítica, si bien sólo es posible establecer unas líneas generales debido a la gran variabilidad de las aplicaciones existentes [56,85,86]. Algunos de estos parámetros se detallan a continuación:

➤ **Longitud de onda e intensidad de la luz**

Ambos tienen un gran efecto sobre la velocidad de la reacción de oxidación fotocatalítica [85]. La luz UV con longitud de onda inferior a 380 nm puede activar fotocatalizadores basados en dióxido de titanio [85]. Además, algunos investigadores han desarrollado fotocatalizadores de TiO₂ dopados con nitrógeno para usarlos en el rango del UV visible [87]. La lámpara UV-C (254 nm) y la lámpara fluorescente de luz negra (300-370 nm) son las más comúnmente empleadas [88-91]. Algunos estudios muestran que se producen más intermedios de reacción utilizando una fuente de UV-C de 254 nm que usando otro tipo de lámparas de mayor longitud de onda [85].

La velocidad de reacción aumenta con el aumento de la intensidad de luz, dado que la reacción fotocatalítica depende de la irradiación de la superficie del TiO₂ por la luz UV para generar pares electrón-hueco, aunque parte de ellos se recombinen [92,93]. Estudios previos encontraron que la influencia de la intensidad de la luz UV en la velocidad de reacción se puede dividir en dos regímenes:

Un régimen de primer orden, en el que los pares electrón-hueco se consumen más rápidamente por las reacciones químicas que por recombinación, y un régimen de orden 0.5 en el que la velocidad de recombinación domina [94].

➤ **Catalizador**

La velocidad de la reacción fotocatalítica es directamente proporcional a la masa del catalizador [95,96]. Así, se ha demostrado que la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la masa del fotocatalizador [97-99]. Sin embargo, se ha observado que la velocidad de la reacción se vuelve independiente de la masa del fotocatalizador por encima de un cierto valor [95]. Teniendo en cuenta lo anterior, es recomendable trabajar con una concentración de fotocatalizador cercana al punto donde se alcanza el estado estacionario. Este límite se corresponde con la cantidad máxima de semiconductor para la que toda la superficie es fotosensible. Es decir, la concentración óptima de fotocatalizador se corresponderá con la mínima cantidad del mismo para la que se obtiene la velocidad de reacción máxima. Este límite depende también de las condiciones de trabajo y de la superficie de las partículas de TiO₂ que es irradiada [95].

Asimismo, las características intrínsecas del propio catalizador desempeñan un papel importante en la eficacia del proceso fotocatalítico:

- **Propiedades cristalinas:** Influyen principalmente sobre la producción de los pares e^-/h^+ y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. Destacan el grado de cristalinidad del material, las fases cristalinas presentes y la proporción de cada una de ellas, así como el tamaño de los cristales [100]. Por ejemplo, de las dos fases cristalinas del TiO_2 más frecuentes, anatasa y rutilo, la primera ofrece los mejores resultados de transformación de contaminantes. Debe entenderse, también, que la presencia de defectos en la estructura del cristal pueden favorecer los procesos de recombinación [101].
- **Propiedades texturales:** Afectan especialmente a la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. Por regla general, interesan fotocatalizadores con un área superficial alta, distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica [102].
- **Concentración inicial del contaminante**

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen, generalmente, el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), en el que la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la fracción de superficie cubierta por el sustrato [103-106]:

$$r = \frac{dC}{dt} = - \frac{kKC}{1 + \sum K_i C_i} \quad (9)$$

Siendo i cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, k y K las constantes cinéticas de los procesos de fotocatalisis y adsorción, respectivamente, y C la concentración del compuesto orgánico.

Según esta ecuación, la velocidad de degradación está relacionada con la concentración del compuesto a oxidar. Así, hay estudios que determinan que la velocidad de la reacción aumenta con el aumento de la concentración del compuesto hasta un cierto valor, a partir del cual empieza a disminuir [97]. No obstante, otros estudios han observado que al crecer la concentración del contaminante tiene lugar una

disminución de la velocidad de reacción [107,108]. La disminución de la velocidad de la reacción de degradación observada está relacionada, por un lado, con el crecimiento en el número de las moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie del TiO₂, que implica una desactivación de los sitios activos del semiconductor [98] y, por otro lado, se debe a la cantidad insuficiente de los radicales OH[•] que participan de forma principal en la degradación de los compuestos orgánicos [97].

➤ **Temperatura**

La temperatura no sólo afecta a la cinética de la reacción de oxidación fotocatalítica, sino también a la adsorción de los compuestos en fase gaseosa en el fotocatalizador [86]. La dependencia de la velocidad de la mayoría de las reacciones con la temperatura puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius [89]:

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

Donde K es la constante de velocidad, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación del semiconductor y T es la temperatura.

De la ecuación de Arrhenius, se concluye que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de la reacción y, por lo tanto, mejora la oxidación fotocatalítica de los contaminantes. Sin embargo, en general, al aumentar la temperatura disminuye la capacidad de adsorción, aspecto también clave en el proceso, por lo que la influencia de la variable temperatura en el proceso fotocatalítico tiene cierto complejidad.

➤ **Reactor fotocatalítico**

El diseño de los fotorreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes, sólido y fluido, y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador [109]. Las configuraciones desarrolladas son diversas, basándose en aspectos como localización de la fuente de radiación externa o interna, intervalo de longitudes de onda requeridas, etc [109].

En la actualidad, la mayor parte de las instalaciones fotocatalíticas han sido diseñadas con fines de investigación, para obtener datos cinéticos y mecanísticos que puedan ser extrapolados al desarrollo de aplicaciones reales futuras [109]. Esta situación supone que las configuraciones disponibles suelen estar bastante alejadas de la viabilidad técnica y económica [109]. Por ejemplo, el empleo de lámparas UV supone, en algunos casos, un problema para alguna aplicación de los tratamientos fotocatalíticos dado el encarecimiento del proceso, siendo deseable el aprovechamiento de la luz solar como fuente de radiación [109]. Asimismo, el flujo y composición de las corrientes reales a tratar exigen un cambio de escala que afecta al diseño del reactor [109].

➤ **Humedad**

El agua molecular adsorbida en el fotocatalizador reacciona con los huecos y genera algunos grupos hidroxilo que, a su vez, oxidan a los contaminantes [85]. Se ha encontrado que una reacción de oxidación fotocatalítica se encuentra típicamente gobernada por la generación de radicales hidroxilo [101,111], aunque las reacciones que generan otros radicales, como cloro, pueden mostrar una mayor velocidad de reacción [112]. En ausencia de humedad, la degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos (ej. formaldehído [113], acetona [114] ó tolueno [115,116]) se encuentra gravemente retardada. Sin embargo, una cantidad excesiva de vapor de agua en la superficie del catalizador inhibe la velocidad de reacción debido a la competición que se produce entre ésta y los contaminantes por los sitios de adsorción en el fotocatalizador, reduciendo la eficiencia del proceso en la eliminación del contaminante [85]. Se ha observado en varios estudios el efecto inhibitor del agua en la reacción de oxidación fotocatalítica de formaldehído [113], acetona [114], tolueno [115], m-xileno [103] y tricloroetileno [117], entre otros.

El modelo Bimolecular Langmuir-Hinshelwood (BLH) ha sido comúnmente utilizado para estudiar la influencia del vapor de agua en la velocidad de reacción [85]. Obee y col. estudiaron el efecto de la humedad sobre la velocidad de reacción de oxidación fotocatalítica de formaldehído, etileno, tolueno y 1-3 butadieno, siguiendo el modelo BLH [89,94,105]. Teóricamente, debe haber una concentración óptima de vapor de agua para obtener una reacción máxima de oxidación fotocatalítica, y esto fue demostrado por resultados experimentales [118].

La presencia de vapor de agua también afecta a la degradación de productos intermedios o subproductos. Por ejemplo, la conversión de formaldehído y el rendimiento de su subproducto, ácido fórmico, disminuye con niveles de humedad crecientes [113].

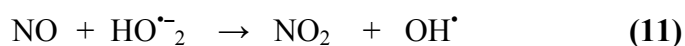
➤ **Oxígeno**

La presencia de oxígeno es esencial para que la fotooxidación se produzca [119]. Usualmente, la eficiencia de descomposición de contaminantes aumenta con el aumento de la concentración de oxígeno, y el efecto competitivo de adsorción entre el oxígeno y los contaminantes no parece fuerte [114,119]. Además, una gran cantidad de oxígeno promueve la reacción de oxidación fotocatalítica hasta su finalización [112]. Por ejemplo, la formación de subproductos de tricloroetileno (TCE) se reduce con el aumento de la concentración de oxígeno en el gas de alimentación [113].

➤ **Agentes promotores e inhibidores**

La mezcla de diferentes contaminantes genera una competición de adsorción de estos compuestos en la superficie del catalizador. En consecuencia, la velocidad de la reacción de oxidación fotocatalítica se ve inhibida [120,121].

La velocidad de fotodegradación de los contaminantes puede verse influenciada, por ejemplo, por la presencia de NO ó SO₂ [120]. El efecto positivo del NO en la conversión de formaldehído es debido al radical hidroxilo que se generan a partir de la fotodegradación de NO, según la siguiente reacción [113]:



En el caso del SO₂, se forma un ion sulfato después de la introducción de SO₂ gas [120]. El ion sulfato compite con los otros contaminantes por los sitios de adsorción de la superficie de fotocatalizador y, por lo tanto, la presencia de SO₂ inhibe la conversión simultánea de todos los contaminantes presentes, tales como formaldehído, etanol [113], etileno [122] ó dicloroetano [123].

La Tabla 8 recoge los factores que influyen en la oxidación fotocatalítica de algunos de los parámetros experimentales antes comentados. En general, estos son los mismos que influyen en una reacción química, aunque no siempre lo hacen de la misma forma. La influencia en fotocatalisis es mucho menos predictiva y conocida.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla 8. Recopilación de resultados sobre la influencia de algunos parámetros experimentales en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles.

COVs	Factores que incluyen en la velocidad de reacción						Referencia
	Conc. COV (ppm)	Conc. Oxígeno (%)	Temperatura (°C)	Humedad (ppm)	Longitud de onda (nm)	Conversión (%)	
Etileno	502	21	30 110	<5	365	35 70	[124]
Etileno	502	21	30 110	<1500	365	10 43	[124]
Benceno	70	21	25	0.5 10 20 40 80	365	30 40 25 20 10	[125]
Formaldehído	0.5 100	20	12.8 60	2000 20000	250-350	-	[105]
Acetona	143 1652	-	30 113	50	365-370	36.2 100	[126]
Etanol	47 209	-	27	14 400	200 300	-	[88]
1-3 Butadieno	0.3 100	20	12.8 60	2000 20 000	250 350		[89]
Tricloroetileno	30 184		60 100	-	340	7.5 98	[127]

6. El dióxido de titanio y su importancia en fotocatalisis

El dióxido de titanio el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial, con unas ventas anuales aproximadas de 4 millones de toneladas y un consumo mundial que aumenta en torno a un 2% anual [128]. Los principales productores son Canadá, Noruega, Austria y Sudáfrica. Los principales usuarios son las industrias de pinturas, plásticos y papelerías [129]. Se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas (Figura 10): anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo), rutilo (estructura tetragonal simple) y brookita (estructura ortorrómbica). Sólo las dos primeras presentan actividad fotocatalítica, aunque la fase anatasa por lo general proporciona rendimientos mayores [80]. Las diferencias en su red cristalina dan lugar a distintas densidades y estructuras de bandas electrónicas, siendo las energías de banda prohibida de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo [130]. De esta forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponde a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente [80].

El origen de la mayor eficiencia de la fase anatasa es bastante controvertido, si bien ha sido atribuido a que la anatasa presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto que el rutilo [100], a una capacidad más baja para adsorber oxígeno y a un grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) más alto [100]. Sin embargo, numerosos estudios muestran altas velocidades de degradación de contaminantes con mezclas de anatasa-rutilo, tanto naturales como sintéticas [131-133]. Este hecho se relaciona con el efecto que se produce cuando se ponen en contacto los cristales de ambas fases, originándose diodos a escala microscópica que generan transferencia de electrones de la banda de conducción de la anatasa al rutilo, lo que favorece la transferencia de cargas [132]. Este mismo efecto se ha atribuido a algunas mezclas de anatasa-brookita [134], lo que explicaría que la presencia de ambas fases sea deseable.

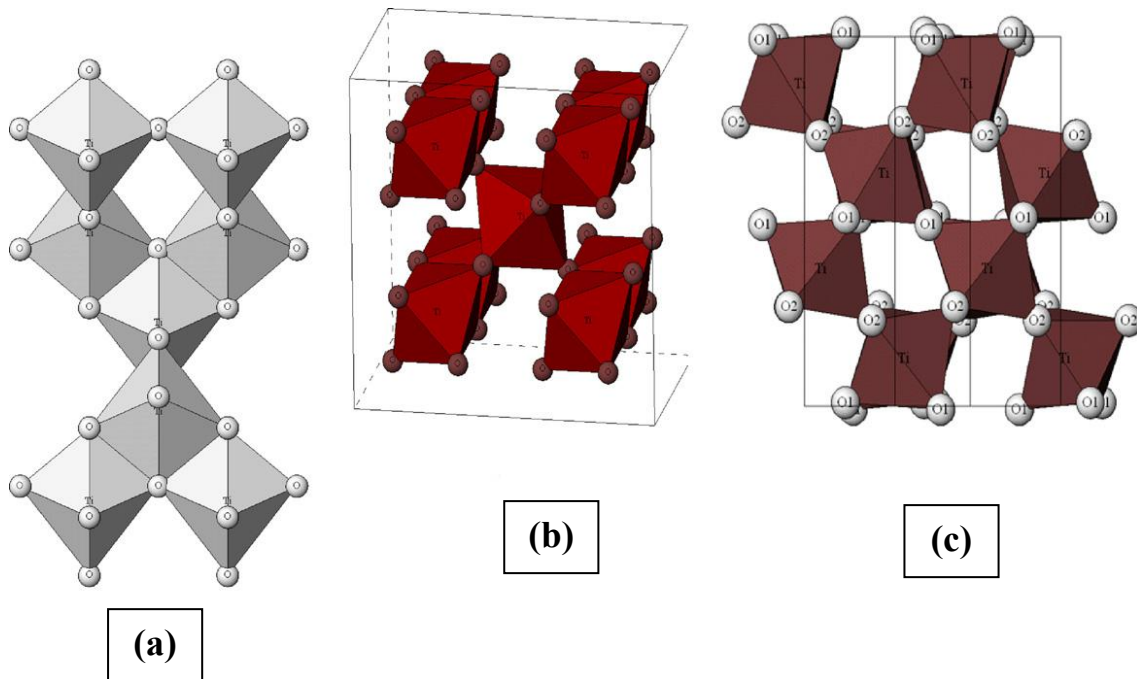


Figura 10. Estructura de las tres fases cristalinas del dióxido de titanio: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita [135].

La Tabla 9 recoge los parámetros de celda característicos, así como la densidad y la energía de banda prohibida, de cada una de las fases cristalinas del TiO₂.

Tabla 9. Comparación de las propiedades físicas y termodinámicas de las distintas fases cristalinas del dióxido de titanio [80].

Fase	Anatasa	Rutilo	Brookita
Peso molecular	79.89	79.89	79.89
Estructura Cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple	Ortorrónica
Energía de banda prohibida (Eg)	3.20 eV	3.03 eV	-
Parámetros reticulares (Å)	a = 3.785 c = 9.514	a = 4.594 c = 2.958	a = 5.445 b = 9.184 c = 5.145
Radios iónicos (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0.605	r(Ti ⁴⁺) = 0.605	r(Ti ⁴⁺) = 0.605
r(O ₂ ⁻) (Å)	1.36	1.36	1.36
d(Ti ⁴⁺ - O ₂ ⁻) (Å)	1.93-1.98	1.95-1.99	1.86-2.04
Número de coordinación	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3
Densidad (g.cm ⁻³)	4.06	4.21	4.13
Dureza (Mohs)	5.5-6.0	6-6.5	5.5-6.0
Índice de refracción	2.48-2.56	2.61-2.89	2.58-2.70
Entalpía de formación Δ _f H° (298, 15K) (KJ. mol ⁻¹)	-939.27	-944.50	-941.00
Entropía de formación Δ _f S° (298, 15K) (KJ. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	49.95	50.37	-

Entre las propiedades del TiO₂ destacan como más relevantes las siguientes [79,136]:

- Una estabilidad química muy elevada. Sólo se disuelve en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados y es atacado por sólidos fundidos ácidos o básicos. A elevadas temperaturas los cationes Ti⁴⁺ son reducidos a Ti³⁺ por especies

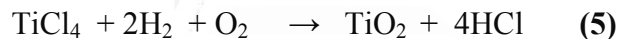
reductoras, tales como CO, H₂ y NH₃, proceso asociado a un cambio de color, desde el blanco característico a violeta.

- Su estequiometría real es TiO_{2-x}, lo que le convierte en un semiconductor tipo n con un valor de E_g de 3.03 eV para el caso del rutilo y 3.20 eV en la anatasa [137]. Ambos corresponden a longitudes de onda en la región del UV y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, la presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo en medios fuertemente ácidos con iones sulfato se ha detectado una mayor degradabilidad del TiO₂ bajo irradiación.
- El TiO₂ es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a pH=6.5 (variable según el método de preparación).
- La superficie del TiO₂ es polar y, por tanto, hidrofílica. En contacto con el agua ésta es químisorbida y disociada, provocando la hidroxilación superficial del TiO₂ y, consecuentemente, la generación de grupos OH⁻ con diferentes grados de reactividad en función de su localización. Asimismo, el TiO₂ tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.
- Posee elevados valores de constante dieléctrica ($\epsilon > 100$) e índice de refracción ($n = 2.54$ para la anatasa y 2.75 para el rutilo, ambos a $\lambda = 550$ nm).
- Es inocuo, no implicando su manejo ningún riesgo para la salud humana ni para el medio ambiente.

No obstante, la utilización del TiO₂ como fotocatalizador también presenta desventajas; escasa fotoactividad bajo radiación solar, una tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺ elevada, y una recuperación del mismo difícil debido a su pequeño tamaño de partícula. A este respecto, en los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones para mejorar la eficiencia del óxido de titanio. Para ello, se puede optar

por desarrollar nuevos métodos de síntesis para optimizar su química superficial, cristalinidad, tamaño de partícula..., o se puede recurrir también a la incorporación de aditivos en la formulación del fotocatalizador, lo que se traduce en modificaciones de la energía de banda prohibida, inhibición de los fenómenos de recombinación e^-/h^+ y/o reutilización del fotocatalizador en ciclos sucesivos [138,139]. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la velocidad de degradación está directamente relacionada con el contacto superficial entre el contaminante y los centros activos del fotocatalizadores con elevada superficie específica, es interesante usar materiales porosos con buenas propiedades texturales como soportes del dióxido de titanio [140,141].

En el mercado existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado. De todos ellos, el TiO_2 -P25 Degussa es el que ha encontrado un uso más extendido en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos. El TiO_2 -P25 se produce a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200 °C. El proceso de síntesis se resume según la siguiente reacción:



En esta síntesis se obtiene un material con una mezcla de anatasa (70%) y rutilo (30%), que posee una buena actividad fotocatalítica [142,143]. Así, muchos grupos de investigación usan Degussa P25 en sus estudios como material de referencia para comparar sus resultados [144-146]. Los potenciales de oxidación y reducción de sus bandas de valencia y de conducción son +2.95 V y -0.25 V, respectivamente [147]. El Degussa P25 tiene un tamaño medio de partícula en el rango de 30-90 nm y una superficie específica baja (50 m²/g) [148,149].

A pesar de las buenas conversiones en la degradación de contaminantes que se obtienen con TiO_2 Degussa P25, se está investigando en mejorar las propiedades del dióxido de titanio desarrollando métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de nuevos materiales basados en TiO_2 . De forma general, la mayor atención está dirigida a la modificación de las siguientes propiedades:

- **Área superficial:** Aspectos como la recuperación del fotocatalizador, la superficie de contacto sólido-fluido, el grado de hidroxilación superficial y la disponibilidad de los pares de carga podrían ser simultáneamente mejorados con la preparación de TiO_2 de elevada área superficial y mayor tamaño de partícula. Son numerosas las investigaciones que se centran en desarrollar materiales de TiO_2 con elevada área superficial, distribución uniforme de tamaño de poro y estabilidad térmica adecuada. Hasta el día de hoy no se ha logrado obtener materiales que cumplan los tres requisitos, siendo la estabilidad térmica el objetivo más difícil, por lo que se tiende a alcanzar una situación de compromiso o preparar materiales híbridos soportando TiO_2 sobre materiales porosos (TiO_2 /carbón, TiO_2 /sílice...).

- **Tamaño cristalino:** la utilización de nanopartículas de TiO_2 con tamaños de cristal del orden de los nanómetros es ventajosa desde el punto de vista de la fotocatalisis. El motivo principal parece ser el incremento de la superficie específica con la disminución del tamaño de partícula y la consiguiente mayor proporción de átomos en posiciones superficiales, donde se hallan los sitios activos. Además, hay que tener en cuenta que a tamaños nanométricos se modifica la estructura electrónica. Sin embargo, el aumento del ancho de banda que se produce a escala nanométrica en los semiconductores, conocido como quantum size effect (QSE) [150], ha sido detectado sólo para partículas inferiores a 6.5 nm [151], y en este caso la anatasa pasa a comportarse como un semiconductor directo, con lo que el rendimiento cuántico se ve favorecido [152]. A los efectos positivos de la disminución de tamaño cristalino hasta el orden de los nanómetros se añade el efecto negativo de la pérdida de cristalinidad y el aumento de la concentración de defectos asociados al pequeño tamaño de los cristales, por lo que existe un tamaño óptimo, que en el caso de la anatasa algunos autores sitúan en torno a los 5-6 nm [153,154]. Así, Maira y colaboradores [155] han concluido que un punto clave en la preparación del TiO_2 con características apropiadas para usarlo en fotocatalisis es la obtención, por el método sol-gel, de nanoestructuras con un tamaño cristalino promedio menor de 20 nm, ya que el tamaño cristalino es una de las propiedades que ejerce una mayor influencia sobre la actividad del fotocatalizador [157].

Jang y col. [156] han señalado que el tamaño cristalino del TiO_2 afecta a su actividad fotocatalítica debido a que las propiedades estructurales y electrónicas de este catalizador pueden sufrir cambios significativos cuando el tamaño cristalino se vuelve más pequeño. Esto es debido a que hay una variación en la proporción de los sitios planeares, de las esquinas y de los bordes [156]. Estos cambios estructurales pueden afectar directamente a su actividad [156]. De acuerdo con este aspecto, son interesantes los catalizadores de pequeño tamaño de cristal que maximicen la relación superficie/volumen, siendo el orden de nanómetros el más apropiado [157].

- **Proporción anatasa-rutilo:** una proporción adecuada de fases cristalinas anatasa-rutilo incrementa la actividad fotocatalítica del TiO_2 , debido a los efectos sinérgicos que existen al estar en contacto estas dos fases; una mejora en la separación de los pares electrón-hueco, con la consiguiente disminución de la recombinación y, por tanto, con el aumento de la fotoactividad del TiO_2 [158,159].
- **Absorción de luz visible:** La aplicación práctica del TiO_2 como fotocatalizador mejoraría sustancialmente si se pudiera desplazar su absorción de radiación hacia la región del visible. Existen varias opciones a la hora de abordar esta problemática, siempre basadas en la incorporación de nuevas especies a la composición del catalizador [90]. Una de las vías consiste en el dopaje del semiconductor con impurezas metálicas o no-metálicas que introducen niveles energéticos permitidos entre las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 , reduciendo así la energía a superar para provocar la promoción de los electrones, a la vez que pudiendo actuar como trampas de electrones alargando el tiempo de vida de los huecos [160-163]. Un segundo procedimiento, bastante habitual, se basa en la modificación del sólido por medio de compuestos capaces de absorber luz a $\lambda > 400$ nm. Uno de estos sistemas consiste en el acoplamiento del TiO_2 con semiconductores que requieren de menor energía para excitarse ($\text{CdS} \sim 2.5$ eV, $\text{PbS} \sim 0.4$ eV) y son capaces de promover reacciones redox por irradiación con luz visible [164].
- **Recuperabilidad:** Las enormes dificultades de recuperación de los fotocatalizadores de TiO_2 en suspensión hace inviable su uso, aun cuando se

logra emplear luz solar como fuente de energía. Con el fin de reducir las dificultades en el manejo y recuperación del TiO_2 , parece prometedor depositar el óxido de titanio en diferentes materiales. Entre los soportes más habituales se encuentran aquellos basados en materiales carbonosos [165-168], ó sílice y materiales mesoestructurados [169,170].

6.1. Interés en la mejora del proceso de síntesis del TiO_2

La literatura científica recoge las distintas técnicas para la preparación de TiO_2 , fruto de la importancia de mejorar el proceso de síntesis. Estos pueden clasificarse tal como se presenta en la Figura 11, en dos grandes grupos: métodos en fase gas y métodos en fase líquida.

El proceso de preparación de TiO_2 empleado para esta investigación (método sol-gel), se encuentra dentro de los métodos en fase líquida.

Tal como se ha puntualizado anteriormente, resulta de gran interés preparar estos materiales con una elevada área específica. Este objetivo puede alcanzarse bien reduciendo el tamaño de partícula, con el consecuente aumento en la relación superficie/volumen, o bien creando materiales con estructura porosa intraparticular. En los últimos años se ha prestado especial atención a este hecho, surgiendo numerosas investigaciones que proponen diferentes métodos de síntesis de dióxido de titanio de elevada superficie específica.

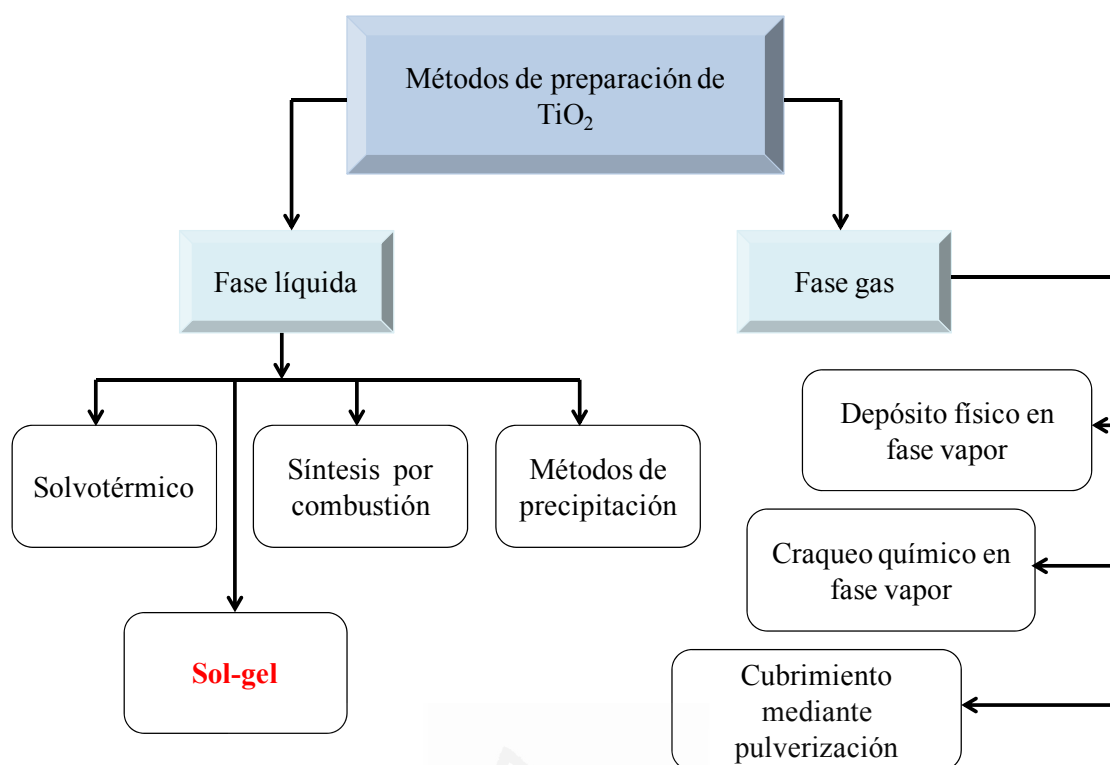


Figura 11. Esquema de los métodos de preparación de TiO_2 .

Así, existe un gran interés en la preparación de materiales nanoestructurados de TiO_2 ya que la disminución del tamaño de partícula al rango de nanómetros confiere a los materiales propiedades fotocatalíticas excepcionales y superficies específicas muy elevadas, con más centros accesibles para los diferentes procesos en los que puede ser aplicado el TiO_2 . En este sentido, pueden encontrarse en la bibliografía procedimientos para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 basados en la hidrólisis de una fuente adecuada de Ti y posterior precipitación del óxido formado por reacciones de condensación [171].

La búsqueda de un mayor control sobre el crecimiento de los nanocristales de TiO_2 ha llevado a explorar otras rutas que permitan regular la velocidad de las reacciones de síntesis. Chan y col. [172] estudiaron el efecto de la calcinación sobre la microestructura y actividad fotocatalítica del TiO_2 obtenido mediante la hidrólisis de alcóxidos de titanio en fase vapor. Kominami y col. [173,174] llevaron a cabo la descomposición térmica de alcóxidos de titanio en disolventes orgánicos apróticos. Un método diferente para la preparación de TiO_2 nanoparticulado consiste en el uso de microemulsiones de agua confinadas dentro de micelas desarrolladas en disolventes

orgánicos, que actúan a modo de microreactores, en cuyo interior se hidroliza la fuente de Ti y crecen las partículas del óxido [175] recurriendo a la descomposición inducida por láser como herramienta de control en el desarrollo de TiO₂ nanocristalino.

Mención aparte merecen los procedimientos basados en la técnica sol-gel, dado que son los más extendidos debido a su versatilidad, reproducibilidad y facilidad en el control de las variables de síntesis. Tal como se explicará más adelante, esta técnica consiste en la hidrólisis del precursor de Ti (alcóxidos de Ti o TiCl₄) que, por reacciones de condensación subsiguientes, genera una suspensión de partículas (sol), cuya agregación da lugar finalmente a la formación de un gel polimérico. Seleccionando las condiciones en el proceso de gelificación y en las etapas sucesivas de envejecimiento y secado del gel, es posible diseñar el tamaño de cristal y las propiedades finales del material. No obstante, las partículas obtenidas suelen ser amorfas, por lo que son sometidas a tratamientos térmicos posteriores, como la calcinación o tratamientos hidrotérmicos, para aumentar su cristalinidad [176].

En la Figura 12 se encuentran esquematizadas las principales etapas de síntesis, que determinan el tipo de gel obtenido y sus propiedades finales.

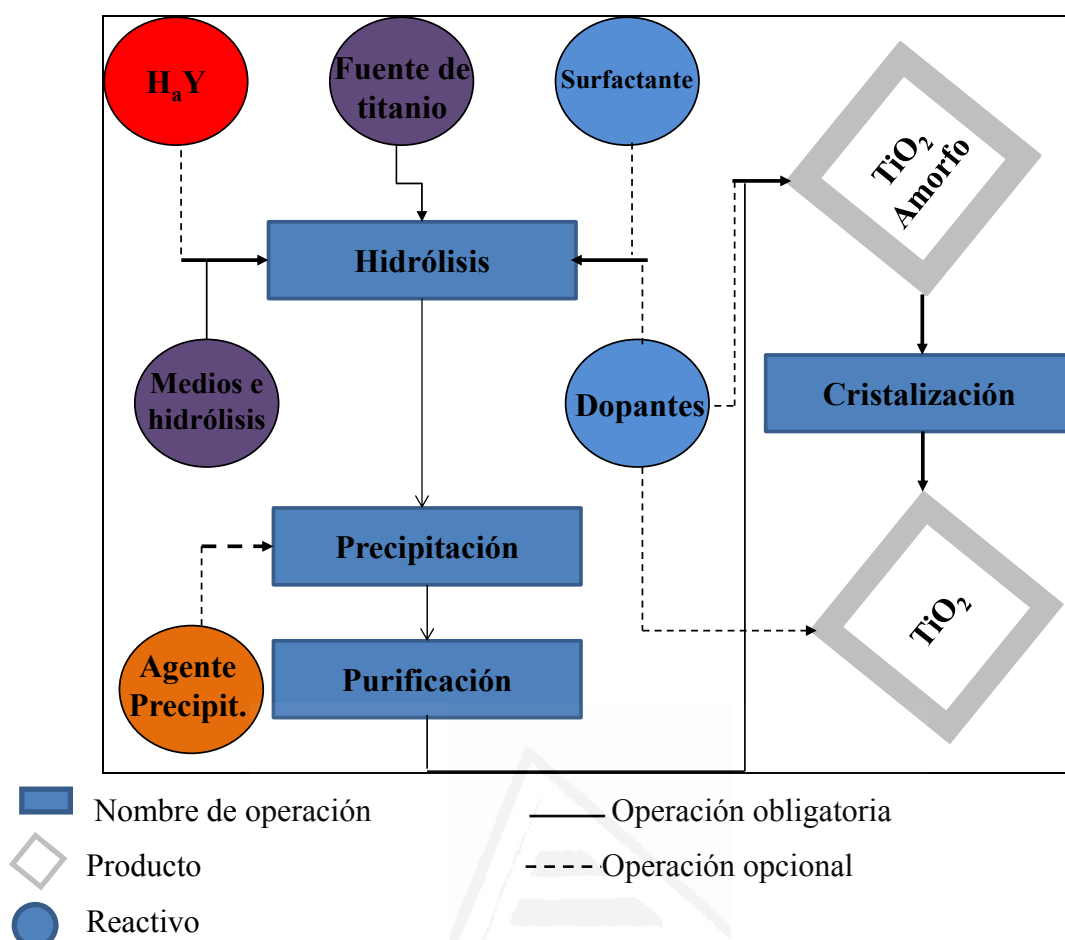


Figura 12. Etapas del método sol-gel partiendo de diferentes fuentes de titanio.

En este método, las etapas sobre las que se pueden producir más variaciones son la etapa de hidrólisis y la etapa de condensación, de las que dependerá la calidad del gel formado. La hidrólisis de cualquier alcóxido de un metal de transición es muy rápida. Tanto la hidrólisis como la condensación comienzan inmediatamente al contacto con el agua o humedad. Una hidrólisis demasiado rápida conduce a la formación de un material pobremente estructurado. El uso de medios ácidos o básicos es una forma de evitar este problema, ya que estos inciden directamente sobre las velocidades de hidrólisis y condensación de las especies precursoras de Ti, así como sobre el propio mecanismo de condensación de las partículas de TiO_2 [177-181].

Así, en condiciones de catálisis básica la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación [182]. El mecanismo de reacción que actúa en este caso es un ataque nucleofílico, donde el átomo metálico que está enlazado a átomos de oxígeno más electronegativos y rodeado de grupos -OR pequeños presenta sitios favorables para el ataque de los iones negativos OH^- . Este ataque por parte del grupo OH^- y

desprendimiento del grupo -OR, depende del tamaño y carga de ambas especies. Las especies poliméricas mayores tienden a reaccionar con las menores, originando estructuras de mayor tamaño y entrecruzadas densamente [183].

En el caso de catálisis ácida la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso, los iones H^+ que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido que presenta dos pares de electrones desapareados. Bajo condiciones ácidas se forman especies ligeramente entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas cortas y aisladas [184].

El uso de ácidos minerales y/o orgánicos en la síntesis de TiO_2 no es imprescindible, pero permite disminuir el tamaño de partícula, y modificar la composición cristalina y porosidad del material. En la bibliografía se han estudiado distintas condiciones para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis/condensación usando distintos tipos de ácidos minerales y/o carboxílicos. Dentro de los ácidos empleados se destaca el ácido clorhídrico. Se trata de uno de los ácidos más empleados en la mayor parte de condiciones experimentales, a excepción de cuando se emplea $TiCl_4$ como precursor, dado que en este caso se forma HCl durante la hidrólisis del $TiCl_4$, lo que dificulta el análisis.

Así, por ejemplo, Dai y col. han estudiado la influencia del HCl en el tratamiento hidrotermal del dióxido de titanio usando $TiOSO_4$ como precursor y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante [185]. Estos autores han mostrado el efecto de la concentración de HCl desde 4 M hasta 8 M, concluyendo que el aumento en la concentración del ácido da lugar al aumento del tamaño cristalino de la fase anatasa hasta un tamaño en torno a 19 nm. Si la concentración de HCl aumenta por encima de 4M, disminuye el contenido de la fase anatasa [185].

Yuan y col. han usado HCl en la preparación de TiO_2 mediante el método sol-gel, observando que con una relación molar HCl:Ti de 1:1 se forma TiO_2 con alta porosidad y con fase anatasa [186]. Al aumentar esta relación aparece la fase rutilo debido a un colapso parcial de la estructura porosa del TiO_2 [186].

Rajesh y col. han usado varios ácidos minerales en el proceso de hidrólisis de TiCl_4 , concluyendo que el ácido no solo actúa como un catalizador, sino también como un electrolito que evita el crecimiento o aglomeración de partículas a través la repulsión electrostática [187].

El efecto del ácido nítrico [188-190] o del ácido sulfúrico [191] no han sido tan ampliamente estudiados. Teniendo en cuenta la explicación de Munuera y col. dada para el efecto del ácido sulfúrico, estos autores asumen que en el caso del ácido nítrico la formación de las vacantes de oxígeno se produce al mismo tiempo que la descomposición del nitrato, que ocurre a temperaturas más tempranas que la descomposición del sulfato [192]. La eliminación de los nitratos evita la estabilización de las vacantes, acelerando la transformación de anatasa a rutilo por agregación de estas [192]. Hao y col. han observado formación de la fase brookita en presencia del ácido nítrico [193], lo que tiene influencia en los procesos de transformación de fases. Además, han mostrado que el HNO_3 aumenta la estabilidad térmica de la estructura mesoporosa [193].

Recientemente se está investigando el uso de ácidos carboxílicos como una alternativa para sustituir a los ácidos minerales en la síntesis de catalizadores, intentando tener, además, un mejor control de la hidrólisis de los precursores de Ti. Entre los ácidos carboxílicos destaca el ácido acético. En la bibliografía aparecen trabajos recientes en los que el ácido acético tiene un papel fundamental en la síntesis de catalizadores, como son los de Yu y col. [194], que sintetizaron TiO_2 haciendo uso de ultrasonidos, los de Liu y col. [195], que obtuvieron materiales altamente porosos con una estrecha distribución de tamaño de poro mediante una combinación sol-gel e hidrotermal. Takenaka y col. [196] llegaron más lejos e hicieron un estudio del efecto de los ácidos carboxílicos de diferente longitud de cadena ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$: $n=0-20$), observando que cuando $n>10$ el volumen y el tamaño de poro aumentan considerablemente.

El alcóxido de Ti forma un complejo 2:2 con el ácido acético en el que el ácido acético actúa como un ligando bidentado y se coordina con un dímero del alcóxido de Ti [197-199]. Esta estructura de coordinación, estable a la hidrólisis y a la condensación, ha sido observada hasta temperaturas de 400 °C por Deshpande y col.

[200]. Dichos autores afirman que el ácido acético, pese a su cadena alquílica corta, influye en la porosidad, además de condicionar la agregación de las partículas de titanio [201,202].

En la bibliografía se han estudiado distintas condiciones para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis/condensación. De entre ellas, se va a comentar el uso de ácido acético ó isopropanol, dado que son dos de los agentes de hidrólisis seleccionados en la preparación de nanopartículas de TiO₂.

El ácido acético ha sido seleccionado debido a las ventajas mencionadas anteriormente y, además, por ser un ácido orgánico no tóxico y amigable con el medioambiente [195,200]. Su uso para controlar la hidrólisis se basa en la lenta liberación de agua a través de su reacción de esterificación con alcoholes [203,204] y su fuerte papel complejante [205,206].

Se ha optado por la utilización del isopropanol como agente de hidrólisis en ausencia de ácido por tener una polaridad intermedia y por ser su fórmula química la misma que la de los grupos alcóxido del precursor de titanio empleado (isopropóxido de titanio). Los alcoholes constituyen una buena alternativa ya que cumplen una doble función: a) son polares y b) permiten una hidrólisis y condensación controlada del precursor de titanio.

Otra alternativa para controlar las velocidades de hidrólisis conlleva el uso de aditivos tales como ligandos complejantes [207] y surfactantes [208,209], que han sido empleados para modificar la reactividad de los precursores metálicos, para inhibir las reacciones de condensación y obtener fases monodispersas de partículas de tamaño controlado.

La síntesis de óxidos inorgánicos asistida por surfactantes se fundamenta en la interacción entre los precursores inorgánicos, parcialmente hidrolizados, con las moléculas de surfactante organizadas en micelas. En este estado, tienen lugar las reacciones de condensación para formar una capa de óxido en torno a las micelas que les confiere una estructura ordenada. La eliminación del surfactante por técnicas como

la calcinación o extracción con disolventes genera el sistema poroso del material caracterizado por una gran regularidad y ordenamiento.

En los últimos años se han abierto numerosas líneas de investigación con el propósito de estudiar y determinar las condiciones de síntesis y el tipo de surfactante a emplear para obtener materiales de TiO_2 con elevada superficie específica y adecuada estabilidad térmica. Sin embargo, si para otros óxidos como son SiO_2 , Zr_2O_5 , Nb_2O_5 se han obtenido resultados satisfactorios en cuanto a ordenamiento, estabilidad, cristalinidad y aplicabilidad de los materiales, en el caso del TiO_2 es preciso continuar investigando al respecto dado que aún no se han alcanzado los tres objetivos de forma simultánea.

Los agentes surfactantes empleados inicialmente fueron de tipo iónico debido a que su naturaleza anfifílica les confiere la capacidad de organizarse en forma de micelas cuando se encuentran en soluciones tanto acuosas como orgánicas. La primera síntesis fue llevada a cabo por Antonelli y Ying empleando el método sol-gel en presencia de un surfactante aniónico fosfatado como agente director de la estructura y como fuente de Ti, un alcóxido de titanio estabilizado químicamente (acetilacetato tris-isopropóxido de titanio) [210]. El material obtenido se caracterizaba por poseer un sistema de poros de geometría hexagonal y tamaño en el rango de mesoporos. No obstante tras la calcinación, la estructura inorgánica contenía un elevado porcentaje de fósforo y había experimentado una pérdida parcial de sus propiedades texturales. A este respecto, Putnam y col. trataron de reproducir la síntesis desarrollada por Antonelli, encontrando que sólo aparecía una mesofase laminar para cualquiera de las condiciones ensayadas, y que el material era mucho más inestable térmicamente de lo previsto [211]. En esta línea han aparecido diversos estudios que tratan de elucidar la influencia de diversos factores como la longitud de cadena del surfactante [212], la modificación de la reactividad del precursor de Ti [213] o el método de eliminación del surfactante [214], sobre las propiedades finales y aplicabilidad del producto.

Como resumen de los resultados de las investigaciones con surfactantes aniónicos fosfatados cabe destacar que, a pesar del alto grado de ordenamiento de los materiales obtenidos, éstos poseen una estabilidad térmica deficiente, así como cantidades importantes de fósforo fuertemente incorporado en su estructura que no son

posibles eliminar, incluso con tratamientos severos como la calcinación. Asimismo, esta impurificación con fósforo inhabilita el uso de los materiales obtenidos en aplicaciones como la fotocatalisis ya que inhibe el proceso de cristalización a fases activas (anatasa) y favorece los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco [210,212].

En la búsqueda de nuevas alternativas que sustituyeran los surfactantes fosfatados, Antonelli presentó en 1999 un nuevo procedimiento de síntesis basado en el empleo de dodecilamina como agente director de la estructura del TiO_2 [215]. El material obtenido de esta manera poseía una elevada superficie específica después de la eliminación del surfactante por extracción a reflujo con ácido p-toluensulfónico disuelto en etanol ($712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No obstante, el grado de ordenamiento mesoscópico era inferior y carente de estabilidad térmica. Más recientemente, varios autores [215] han estudiado otros métodos de síntesis basados en interacciones neutras (no iónicas) entre los precursores de Ti y aminas primarias, sin lograr mejorar los resultados hasta entonces conocidos. Sin embargo, mediante estrategias para la estabilización de la superficie de los materiales de TiO_2 basadas en tratamientos post-síntesis, bien en fase vapor o líquida, de los sólidos obtenidos con isopropóxido de titanio, otros autores [216] han conseguido aumentar su resistencia frente a la temperatura de forma considerable, manteniendo superficies específicas superiores a $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ tras calcinar a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otros investigadores [217] han desarrollado diferentes métodos de síntesis empleando el cloruro de cetiltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{TMACl}$) u otros surfactantes catiónicos sin lograr equilibrar las propiedades clave para la aplicabilidad del óxido de titanio mesoporoso obtenido: pureza, cristalinidad, estabilidad térmica y, en menor grado de importancia, ordenamiento mesoscópico.

Actualmente, se está prestando particular atención a la síntesis de TiO_2 mesoestructurado empleando surfactantes poliméricos no iónicos del grupo de los óxidos de polietileno (PEO) de alto peso molecular y, especialmente, copolímeros de bloque (por ejemplo, óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, PEO/PPO/PEO) [218]. Las ventajas aportadas con el empleo de estos compuestos residen en un aumento notable de los espesores de pared del óxido inorgánico y, consecuentemente, una estabilidad superior frente a la temperatura. Este hecho es de vital importancia, ya que la mayor parte de las aplicaciones del óxido de titanio

requieren que éste sea cristalino, en la fase anatasa o rutilo, lo que se consigue mediante tratamientos térmicos de diferente grado de intensidad.

Yang y col. [219,220] prepararon dióxido de titanio mediante un mecanismo no iónico empleando un copolímero de tres bloques como surfactante y TiCl_4 como precursor de TiO_2 . El sólido calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se caracterizaba por mantener su ordenamiento mesoporoso hexagonal, con las paredes inorgánicas semi-cristalinas y una superficie BET de $205\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. No obstante, la alta reactividad del TiCl_4 hace que dicho procedimiento sea poco viable desde el punto de vista de su reproducibilidad, manejabilidad y seguridad. Soler-Illia y col. [221,222], partiendo de alcóxidos de titanio y de surfactantes orgánicos no iónicos basados en grupos PEO, estudiaron la influencia de diferentes variables en el tipo de interacciones que dirigen el desarrollo de la fase mesoestructurada surfactante- TiO_2 . Entre sus resultados, cabe destacar el importante papel desempeñado por el contenido de agua y ácido, en el ordenamiento del material [221,222].

Entre los objetivos en la síntesis de materiales TiO_2 que aún no se han cubierto de manera totalmente satisfactoria, la estabilidad térmica y la cristalinidad de las paredes son probablemente las más interesantes, ya que ejercen un papel determinante en la aplicabilidad de los materiales a altas temperaturas, así como en sus propiedades cristalinas. En relación a este último aspecto, los materiales obtenidos por el método sol-gel en presencia de surfactantes suelen ser de naturaleza amorfa, por lo que es necesario llevar a cabo la cristalización de las paredes del óxido para otorgarle actividad en la aplicación a la que estén destinados (fotocatálisis, por ejemplo). Dado que la cristalización del TiO_2 suele realizarse por tratamientos como la calcinación o hidrotérmicos, las propiedades del material deben permitir que dicho proceso transcurra de forma controlada para preservar su estructura mesoporosa a la vez que se desarrollan las propiedades cristalinas deseadas (fase cristalina, tamaño de cristal, ausencia de defectos, etc.).

A la vista de lo expuesto anteriormente, dado que debe evitarse un crecimiento excesivo de las partículas de TiO_2 durante las reacciones de condensación y, de este modo, facilitar el desarrollo de nanocristales en la etapa posterior de cristalización de las paredes, se considera más apropiado el empleo de un medio ácido en las etapas de

síntesis. Asimismo, en estas condiciones de trabajo, se potencia la polaridad del medio de síntesis y, con ella, la de los grupos hidrofílicos (PEO) frente a los hidrofóbicos (PPO) del surfactante (Pluronic P-123, $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$), favoreciendo su ordenación en sistemas micelares. El ácido escogido, por ser el más habitual en otras rutas sintéticas como la de los materiales de sílice mesoestructurados (SBA-15), es el ácido clorhídrico (HCl). Aunque se ha encontrado que el ión cloruro participa activamente en la conformación de la estructura de los óxidos inorgánicos [223]. Su interacción con ellos se prevé la menor cuando se compara con otros ácidos inorgánicos tales como HNO_3 , H_2SO_4 o H_3PO_4 , de mayor electronegatividad y capacidad complejante [224].

Se han estudiado los ácidos inorgánicos más habituales (HCl, HNO_3 , H_3PO_4 y H_2SO_4) para preparar y cristalizar el dióxido de titanio a baja temperatura. El método es muy interesante y se quiere extender a otros ácidos inorgánicos que mejoren las propiedades finales del material. Los resultados obtenidos han mostrado que HNO_3 , H_3PO_4 y H_2SO_4 no son adecuados porque los respectivos aniones reaccionan con los grupos radicales OH^\bullet , lo que se traduce en un descenso de la actividad fotocatalítica. Por tanto, resulta interesante el uso de otros ácidos que no presenten el problema anterior y que permitan obtener materiales con buenas propiedades.

Existen muchos trabajos en la bibliografía que versan sobre la preparación de nanopartículas de TiO_2 por adición de agua o por modificación del pH, pero en este caso lo que parece que influye más es la naturaleza del anión ya que con una cantidad equimolar de HCl no se obtiene el precipitado. Se puede afirmar de esta manera que el ácido HI presenta propiedades únicas en este sentido y es novedoso.

Teniendo en cuenta estos aspectos, en el presente trabajo de Tesis se han sintetizado nanopartículas de TiO_2 mediante el método sol-gel asistido por un surfactante no-iónico con el fin de obtener TiO_2 con pequeño tamaño cristalino. Se ha estudiado el efecto de dos ácidos usados en la etapa de extracción-cristalización (HCl y HI) en las propiedades físico-químicas del TiO_2 .

6.2. Fotocatalizadores híbridos TiO₂/C

En los últimos años, la inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono ha despertado un enorme interés, dando lugar a un gran número de publicaciones científicas (Figura 13).

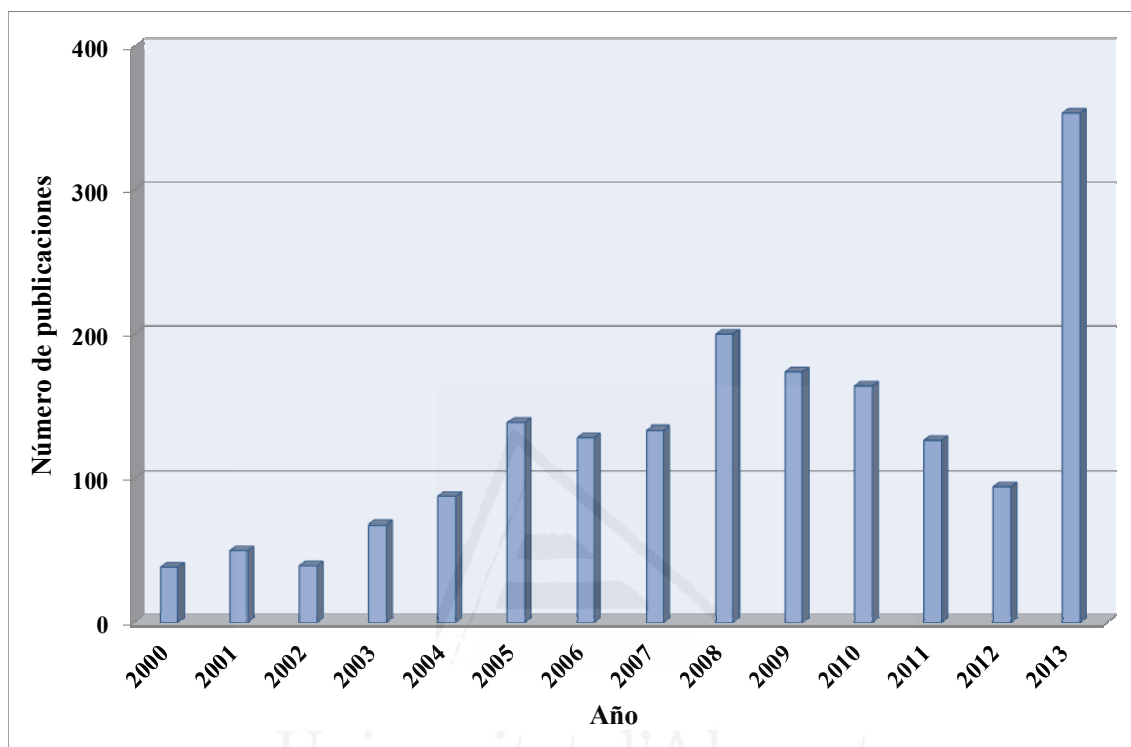


Figura 13. Evolución del número de publicaciones anuales desde 2000 sobre utilización de materiales basados en TiO₂ y carbón. (Fuente: www.scopus.com; palabras clave utilizadas en la búsqueda: “TiO₂ and carbón materials”).

Debido a la variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales de carbono, dado el gran número de ellos (carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, espumas de carbono, negros de carbono...), éstos han sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor-carbono [141,225]. De ellos, los carbones activados han sido los más estudiados hasta la fecha debido a sus elevadas superficies específicas. Es preciso hacer especial énfasis en el hecho de que las propiedades texturales y la composición química del material de carbono utilizado en la preparación de los materiales compuestos TiO₂/C son aspectos clave en las prestaciones finales del catalizador resultante.

La mejora en la respuesta fotocatalítica observada en los materiales mixtos TiO₂/carbón con respecto al TiO₂ ha sido atribuida, fundamentalmente, a la capacidad de adsorción del carbón, a las propiedades texturales del material utilizado como soporte, que generan mayor dispersión del TiO₂ y a interacciones electrónicas superficiales [226-228]. No obstante, el efecto cooperativo entre ambos materiales en el proceso de fotodegradación tiene un origen diferente en función de la naturaleza y de la proporción de la matriz carbonosa incorporada [229,230]. Debido a esto, el estudio de materiales compuestos TiO₂/carbón a menudo suele dividirse en: i) TiO₂ soportado sobre materiales porosos (carbones activados, espumas de carbono...), ii) TiO₂ soportado sobre otros materiales de carbón de tamaño nanométrico (nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno...).

➤ **Materiales de carbono porosos como soportes**

Una opción para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del fotocatalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto entre el catalizador y el contaminante. Así, en los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de óxido de titanio de elevada área superficial o bien a depositarlo sobre un soporte poroso [231,232], como por ejemplo un carbón activado. Este último enfoque pretende aprovechar la naturaleza porosa de los materiales de carbono, su estabilidad química y propiedades como adsorbente, para mejorar la actividad catalítica de la especie fotoactiva y la eficacia del proceso.

Los compuestos mixtos TiO₂/CA pueden prepararse mediante distintos métodos, aunque principalmente se distinguen dos vías: generación in situ del óxido de titanio a partir de alguno de sus precursores (alcóxidos, TiCl₄,...) o impregnación del carbón activado con un óxido de titanio previamente sintetizado [233]. En función del método de preparación del fotocatalizador híbrido y de las características texturales del carbón activado, pueden obtenerse materiales con un contenido variable en TiO₂, siendo necesario establecer la relación óptima entre ambos componentes para cada material y sistema de reacción concreto [234]. La superficie específica, la cristalinidad del soporte, la química superficial y el tamaño de poro del catalizador soportado resultante son factores que se consideran de especial importancia en estos procesos, ya que determinan

la interacción y degradación de muchos compuestos orgánicos. No obstante, el uso de mezclas físicas en suspensión de óxidos de titanio con un carbón activado también conduce a resultados óptimos en la fotodegradación de diversos contaminantes [235,236].

Se ha demostrado que el empleo de un carbón activado como soporte disminuye la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ , aumentando la cantidad de radicales formados y por lo tanto la eficacia del proceso de fotodegradación [237]. De esta forma se ha descrito un efecto sinérgico entre el TiO_2 y el material carbonoso en la degradación de compuestos fenólicos, que afecta fundamentalmente a la velocidad de degradación de los mismo [235].

Algunos autores han descrito también que el uso como soporte del carbón activado puede desplazar el intervalo de absorción de la luz UV a mayores longitudes de onda (región visible del espectro), añadiendo una gran ventaja a los procesos fotocatalíticos al permitir la utilización de luz correspondiente al espectro visible [227].

➤ **Composites basados en materiales carbonosos de tamaño nanométrico**

En el caso de materiales de carbono de tamaño nanométrico (nanotubos y nanofibras de carbono, grafenos, fullerenos...) la mejora en el rendimiento de fotodegradación del material híbrido no puede relacionarse con el efecto sinérgico comentando en el apartado anterior, debido a la porosidad del material, ya que muchos de ellos no son porosos.

Se han propuesto dos tipos de mecanismos para explicar el comportamiento fotocatalítico de este tipo de composites: por un lado la separación de las cargas fotogeneradas en presencia de la matriz de carbono y, por otro lado, el papel del material de carbono como fotosensibilizador.

El primero de estos mecanismos se basa en los modelos propuestos para interfaces semiconductor-semiconductor o semiconductor-metal [238], donde existe un flujo de electrones en la interfase de ambos materiales hasta que se igualan sus respectivos niveles de energía de Fermi. De este modo se forma un espacio de

separación de cargas en la interfase que disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ mejorando por tanto la eficiencia fotocatalítica del material híbrido. Una vez que se han formado los pares e^-/h^+ , la eficiencia cuántica de la fotorreacción está controlada tanto por la competencia entre los fenómenos de recombinación y captura de los portadores de carga, como por la competición entre la recombinación de las cargas atrapadas y la transferencia de carga en la interfase. Esta idea se ha utilizado para explicar el comportamiento fotoquímico de algunos composites TiO_2/C en los que el material de carbono presenta conductividad metálica [238,239].

El segundo de los mecanismos propuestos considera que el material de carbono actúa como fotosensibilizador al ser irradiado [240], inyectando electrones en la banda de conducción del óxido de titanio, y favoreciendo así la formación de especies reactivas tales como los radicales OH^\bullet y $O_2^{\bullet-}$. Además la generación de un mayor número de radicales al iluminar composites TiO_2/C ha sido confirmada mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica [241]. Al mismo tiempo, el material de carbono cargado positivamente quitaría un electrón de la banda de valencia del TiO_2 , dando lugar a la generación de un hueco, que a su vez puede reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material y formar radicales hidroxilo, o bien dar lugar a la oxidación directa del contaminante [242].

7. Resultados bibliográficos relacionados con la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas

A continuación, se presentan los resultados más recientes que se han obtenido en la bibliografía en relación con la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas, empleando materiales a base de dióxido de titanio como fotocatalizadores. Este apartado se ha centrado en los estudios en los que la concentración de los contaminantes es baja, del orden de partes por millón en volumen (ppmv).

En estos estudios se ha empleado dióxido de titanio como fase activa en varias formas. También, se han estudiado distintas concentraciones, así como diferentes condiciones experimentales para la oxidación.

La oxidación fotocatalítica del propeno en fase gas ha sido muy poco estudiada en la bibliografía. Consecuentemente, son pocos los trabajos existentes que pueden citarse [243-249]. En estos estudios se ha mostrado la importancia de varios factores. Así, Brigden y col. han realizado un trabajo usando TiO_2 “Hombifine N”, un fotocatalizador que contiene anatasa como fase cristalina con un tamaño medio de cristal de 6.8 nm y un área superficial S_{BET} de $357 \text{ m}^2/\text{g}$ [245]. La concentración de propeno empleada fue de 300 ppmv [245]. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de 4000 ppmv de O_2 usando un flujo de 250 ml/min de gas [245]. A lo largo de este trabajo se estudió la influencia de varios parámetros experimentales tales como la temperatura, la masa del fotocatalizador, el flujo de corriente, el porcentaje de O_2 y la concentración del contaminante [245].

Brigden y col. no observaron diferencia en la actividad del TiO_2 al emplear dos valores diferentes de temperatura, 45 y $150 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que implica que la temperatura tiene poca importancia en la conversión de propeno en las condiciones estudiadas [245]. También, estudiaron el efecto de la masa del fotocatalizador, y para ello seleccionaron varios valores de masa del fotocatalizador, desde 0.165 g a 1.215 g, y concluyeron que no existe ninguna influencia de la masa de fotocatalizador sobre la conversión del propeno en las condiciones analizadas [245]. Estos autores además, mostraron que el flujo de la corriente de propeno juega un papel importante en la oxidación fotocatalítica de este hidrocarburo [245]. Así, demostraron que al aumentar el flujo de la corriente a oxidar disminuye la conversión de propeno debido a la limitación cinética [245]. También analizaron la conversión de propeno usando distintas concentraciones de este hidrocarburo, y observaron que la conversión aumenta al aumentar la concentración hasta un cierto valor (en torno a 600 ppmv), a partir del cual disminuye, posiblemente debido al bloqueo de los sitios de adsorción de O_2 , limitando con ello la formación de O_2^\cdot en la superficie del fotocatalizador y, por lo tanto, la reacción fotocatalítica [245].

Lillo-Ródenas y col. han estudiado la introducción de materiales carbonosos en la composición de fotocatalizadores basados en TiO_2 -P25 Degussa con una proporción de 70% de dióxido de titanio y 30% de material de carbón, con el fin de compararlos con un fotocatalizador comercial en forma de esferas que tiene la misma proporción de TiO_2 y carbón y analizar el efecto de las propiedades de los carbones en esta aplicación

[247]. Estos materiales fueron usados en la oxidación fotocatalítica de propeno a bajas concentraciones (100 ppmv) [247]. De los resultados obtenidos concluyeron que la actividad de los fotocatalizadores preparados varía de un fotocatalizador a otro, dependiendo del material carbonoso, comprobando que la actividad de estos fotocatalizadores aumenta con el aumento de la porosidad y la conductividad eléctrica del material [247].

Bouazza y col. estudiaron la oxidación de propeno (100 ppmv) usando materiales conformados basados en dióxido de titanio (P25) en forma de cilindros con un diámetro de 1 mm y una longitud de 10 mm, en presencia de sólidos inorgánicos tales como MCM-41, sílice, y/o carbón activo con una proporción de 70% TiO₂ y 30% [248]. Observaron que la adición de un sólido inorgánico a la composición de los fotocatalizadores de TiO₂ mejora la actividad fotocatalítica, en comparación con el P25 de Degussa conformado, debido al aumento de la porosidad y la conductividad del material [248]. Al comparar la actividad fotocatalítica de los dos mejores fotocatalizadores, uno con un material de carbón y otro con un material inorgánico, concluyeron que este último híbrido presenta mayor actividad, lo que atribuyeron a la mayor absorción de luz UV del material de carbón, que daba lugar a menor eficiencia del proceso fotocatalítico [248]. Además, estudiaron el efecto de humedad en la actividad fotocatalítica de los materiales citados anteriormente y mostraron que la conversión de propeno en presencia de humedad es más baja que la observada en ausencia de humedad, debido a una posible competencia entre la adsorción de propeno y el vapor de agua [249].

Los mismos autores estudiaron materiales con morfología de nanotubos preparados mediante el método sol-gel y sometidos a un tratamiento térmico en Ar 350 °C para obtener la fase cristalina anatasa. Estos materiales híbridos tienen un contenido en TiO₂ y nanotubos de carbón del 70% y 30% en peso, respectivamente. A partir de estos materiales híbridos prepararon TiO₂-NT1 con fase anatasa mediante la combustión del material híbrido (TiO₂/CNT) en aire a 520 °C. Adicionalmente, se obtuvieron nanotubos de TiO₂ mediante un tratamiento térmico en argón para obtener distintas proporciones de rutilo; a 550 °C (TiO₂-NT2) y a 700 °C (TiO₂-NT3). En todas muestras probadas se observó que la actividad fotocatalítica de los nanotubos de TiO₂ preparados no es grande en comparación con la del TiO₂-P25 en polvo, y que las actividades de los

diferentes materiales estudiados son diferentes, siendo más favorable la correspondiente al híbrido nanotubos de TiO₂/CNT, lo que refuerza su ventaja frente a los nanotubos de TiO₂ obtenidos después de quemar los nanotubos de carbón.

Por último, Zorn y col [246] estudiaron la oxidación fotocatalítica de una mezcla de cinco compuestos orgánicos ligeros, incluyendo el propeno, usando TiO₂ preparado mediante el método sol-gel como fotocatalizador. En este estudio mostraron que a concentraciones de 100 ppmv, la oxidación fotocatalítica de los compuestos disminuye en el orden de 1-propanol > propanal > propanona > propeno > propano [246]. Los autores explicaron estos resultados debido a la fuerza de atracción intermolecular que existe entre las moléculas en fase gaseosa y el agua adsorbida o químisorbida en la superficie de la titania [246]. Además, mostraron que en las mezclas, los compuestos que tienen una energía de enlace a la superficie del fotocatalizador fuerte pueden desplazar a los compuestos más débilmente enlazados e inhibir su reacción hasta que las especies con unión más fuerte hayan sido suficientemente oxidadas [246]. Finalmente, demostraron que los subproductos de la oxidación pueden interferir en la oxidación fotocatalítica de otras moléculas [246].

8. Referencias

- [1] R.F. Lundgren, T.J. Lopes. Occurrence, distribution, and trends of volatile organic compounds in the Ohio River and its major tributaries, 1987-1996. National synthesis on volatile organic compounds (VOCs). Water-Resources Investigations Report 99-4257. <http://sd.water.usgs.gov/nawqa/pubs/wrir/wrir99.4257.pdf>
- [2] M. Pina, S. Hirsuta, M. Menéndez, J. Santamaría. Ediciones CYTED, (2001) 55.
- [3] US EPA. AP-42, Volume 1. Introduction. EEUU, 1995. [<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/c00s00.pdf>, mayo 2012].
- [4] Amélie Quefeulou. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides. Tesis Doctoral, Université Nancy (2009).
- [5] Observatoire de la qualité de l'air intérieur, «Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments», Octobre 2004.
- [6] X. Bi, G. Sheng, Y. Feng, J. Fu, J. Xie. Gas-and particulate-phase specific tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke. *Chemosphere* 61 (2005) 1512-1522.
- [7] M. Lordgooei, J. Sagen, M. J. Rood, M. Rostam-Abadi. Sorption and modeling of mass transfer of toxic chemical vapors in activated-carbon-fiber-cloth adsorbers. *Energy & Fuels* 12 (1998) 1079-1088.
- [8] J. Xie, X. Wang, G. Sheng, X. Bi, J. Fu. Determination of tobacco smoking influence on volatile organic compounds constituent by indoor tobacco smoking simulation experiment. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3365-3374.
- [9] Christos Sarantopoulos. Photocatalyseurs a base de TiO₂ prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux. Tesis Doctoral, Université de Toulouse (2007).
- [10] European Concerted Action (ECA) "Urban air, Indoor environment and human exposure", "Sick Building Syndrom", Report n°4 (EUR 12294 EN), 1989, Luxembourg.
- [11] J. M. Sánchez Montero, A. R. Alcántara León. Monografía XII. Contaminación y Salud. Capítulo IX: Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia.
- [12] M. Placet, C.O. Mann, R.O. Gilbert, M.J. Niefer. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 2183-2204.

- [13] M. Trainner, D.D. Parrish, P.D. Goldan, J. Roberts, F.C. Fehsenfeld. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 2045-2061.
- [14] B.D. Goldstein. Toxic substances in the atmospheric environment. A critical review. *Journal of the Air Pollution Control Association* 33 (1983) 454-67.
- [15] J.J. Shah, H.B. Singh. Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air. *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 1381-1388.
- [16] L. Bello, R. Rosal, H. Satre, F.V. Díez. Compuestos orgánicos volátiles y el medio ambiente. *Ingeniería Química* 5 (1995) 183-187.
- [17] National Research Council. Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution; National Academy Press: Washington, DC, (1991).
- [18] N. Bouazza. Oxidación fotocatalítica en fase gas de propeno y benceno a baja concentración. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante (2009).
- [19] K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson, M.J. Rood. Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers. *Chemistry of Materials* 4 (1992) 1068-1073.
- [20] M. Tancrede, R. Wilson, L. Zeise, E.A. Crouch. The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: A theoretical survey. *Atmospheric Environment* 21 (1967) 2187-2205.
- [21] M.J. Ruhl. Recover VOCs via Adsorption onto Activated Carbon. *Chemical Engineering Progress* 89 (1993) 37-41.
- [22] J. B. García-Matamoros. Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante activación química de residuos lignocelulósicos. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (2008).
- [23] M.P. Pina, S. Irusta, M. Menéndez, J. Santamaría. Control de VOCs mediante combustión catalítica. *Ingeniería Química* 333 (1997) 123-130.
- [24] P. Hunter, S.T. Oyama. Control of volatile compound emissions: Conventional and emerging technologies. Ed. Jhon Wiley & Sons, Nueva York, EEUU, 2000.
- [25] X. Canet, F. Gilles, B.-L. Su, G. Weireld, M. Frére. Adsorption of alkanes and aromatic compounds on various Faujasites in the Henry domain-1- Compensating cation effect on zeolites Y. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52 (2007) 2117-2126.
- [26] K.-J. Kim, Y.-H. Kim, W.-J. Jeong, N.-C. Park, S.-W. Jeong, H.-G. Ahn. Adsorption-desorption characteristics of volatile organic compounds over various

zeolites and their regeneration by microwave irradiation. *Studies in Surface Science and Catalysis* 165 (2007) 223-226.

[27] E.N. Ruddy, L.A. Carroll. Select the Best VOC Control strategy. *Chemical Engineering Progress* 89 (1993) 28-35.

[28] E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay. VOC Control: Current practices and future trends. *Chemical Engineering Progress* 89 (1993) 20-26.

[29] C.-T. Hung, H. Bai. Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 1997-2005.

[30] P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science, 1980.

[31] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, N. Verna. Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber. *Separation and Purification Technology* 39 (2004) 23-37.

[32] R.J. Davis, R.F. Zeiss. Cryogenic condensation: A cost-effective technology for controlling VOC emissions. *Environmental Progress* 21 (2002) 111-115.

[33] J. Bonjour, M. Clausse. Psychrometric-like charts for the energy analysis of VOC recovery processes. *International Journal of Thermal Sciences* 45 (2006) 520-527.

[34] F. Heymes, P.M. Demoustier, F. Charbit, J.-L. Fanlo, P. Moulin. Treatment of gas containing hydrophobic VOCs by a hybrid absorption-pervaporation process: The case of toluene. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2576-2589.

[35] B. Ozturk, D. Yilmaz. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams. *Process Safety and Environmental Protection* 84 (2006) 391-398.

[36] F. Heymes, P.M. Demoustier, F. Charbit, J.-L. Fanlo, P. Moulin. A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene. *Chemical Engineering Journal* 115 (2006) 225-231.

[37] A. Martinez, S. Rathibandla, K. Jones, J. Cabezas. Biofiltration of Wastewater lift station emissions: Evaluation of VOC removal in the presence of H₂S. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10 (2008) 81-87.

[38] F.J. Álvarez-Hornos, C. Gabaldón, V. Martínez-Soria, M. Martín, P. Marzal, J.M. Peña-roja. Biofiltration of ethylbenzene vapours : Influence of the packing material. *Bioresource Technology* 99 (2008) 269-276.

- [39] E. Pagans, X. Font, A. Sánchez. Coupling composting and biofiltration for ammonia and volatile organic compounds removal. *Biosystems Engineering* 97 (2007) 491-500.
- [40] D. Kim, Z. Cai, G.A. Sorial, H. Shin, K. Knaebel. Integrated treatment scheme of a biofilter preceded by a two-bed cyclic adsorption unit treating dynamic toluene loading. *Chemical Engineering Journal* 130 (2007) 45-52.
- [41] Z. Cai, G.A. Sorial, K. Zhang, P. Saikaly, M.M. Zein, D.B. Oerther. Effect of changing VOC influent composition on the microbial community structure of TBABs. *Water Air and Soil Pollution Focus* 8 (2008) 311-321.
- [42] A.A. Hassan, G.A. Sorial. n-Hexane biodegradation in trickle bed air biofilters. *Water Air and Soil Pollution Focus* 8 (2008) 287-296.
- [43] S. Salvador, J.-M. Commandré, Y. Kara. Thermal recuperative incineration of VOCs: CFD modeling and experimental validation. *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 2355-2366.
- [44] V. Decottignies, L. Gasnot, J.F. Pauwels. A comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methylethylketone in flame conditions. *Combustion and Flame* 130 (2002) 225-240.
- [45] B.-S. Choi, J. Yi. Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal* 76 (2000) 103-114.
- [46] L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, J.D. Fabris, K. Sapag. Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. *Applied Clay Science* 39 (2008) 218-222.
- [47] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs. Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 393-399.
- [48] C.T. Wong, A.Z. Abdullah, S. Bhatia. Catalytic oxidation of butyl acetate over silver-loaded zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 480-489.
- [49] C. Garriga i Cabo. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (2007).
- [50] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.

- [51] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- [52] S. Parsons, *Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment*; IWA Publishing, London (2004).
- [53] T. Ibusuki, K. Takeuchi. Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O₂, NO₂ or H₂O at ambient temperature. *Atmospheric Environment* 20 (1986) 1711-1715.
- [54] M.I. Franch, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech. Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO₂ surface. *Catalysis Today* 101 (2005) 245-252.
- [55] S.E. Braslavsky, K.N. Houk. Organic and biomolecular chemistry division commission on photochemistry. *Pure & Applied Chemistry* 60 (1988) 1055-1106.
- [56] M.A. Blesa. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red temática Cyted VIII-G, Buenos Aires (2001).
- [57] N. Serpone, Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38 (1995) 369-379.
- [58] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature* 414 (2001) 338-344.
- [59] R. Hoffmann. "Solids and Surfaces", VCH Publishers, 1988.
- [60] L. Smart y E. Moore Addison, "Química del estado Sólido: Una introducción", Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA, 1995.
- [61] P.A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [62] Y. Li, S. Sun, M. Ma, Y. Ouyang, W. Yan. Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst : Effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst. *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 147-155.
- [63] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [64] M.M. Higarashi, W.F. Jardim. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. *Catalysis Today* 76 (2002) 201-207.
- [65] E. Pelizzetti, N. Serpone. Homogeneous and heterogeneous photocatalysis. 174 (1986) 51-56.

- [66] G. Restrepo Vasquez. Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, eventualmente dopados con Fe(III). Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1999).
- [67] R.W. Matthews. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis* 111 (1998) 264-272.
- [68] M. A. Fox. Charge injection into semiconductor particles-Importance in photocatalysis 174 (1986) 363-383.
- [69] A.N. Banerjee. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO_2 -based nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications* 4 (2011) 35-65.
- [70] R.J. Candal, S.A. Aldabe Bilme, M.A. Blesa. Semiconductores con Actividad Fotocatalítica, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Libro Colectivo CYTED, La Plata (2001), editor M.A. Blesa, Capítulo 4, págs. 79 –10.
- [71] J. Blanco, S. Malato, (1996). 2 Tecnología de Fotocatálisis Solar utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales², 31, CIEMAT. Escobar impresores, España.
- [72] H.J. Sanders. Hazardous wastes in academic labs. *Chemical & Engineering News* 64 (1986) 21-31.
- [73] Y. Paz. Photocatalytic treatment of air: From basic aspects to reactors. *Advances in Chemical Engineering* 36 (2009) 289-336.
- [74] N. Serpone, R.F. Khairutdinov. Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. *Studies in Surface Science and Catalysis* 103 (1997) 417-444.
- [75] M.A. Fox, M.T. Dulay. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* 93 (1993) 341-357.
- [76] M. E. Piera Eroles. Cinética de oxidación fotocatalítica de etanol en fase gas. Estudio del proceso de desactivación y regeneración del catalizador. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona (2002).
- [77] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21.
- [78] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [79] A.L. Linsebliger, G. Lu, J.T. Yates. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Rules. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.

- [80] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Editorial BKC Inc. (1999).
- [81] P. Pizarro de Oro. *Desarrollo de Materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas*. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos (2005).
- [82] L. Yuzhuo, V. Ramamurthy, K.S. Schanze (Editores), *Organic Photochemistry*, Vol.1, Marcel Decker, USA, 1997.
- [83] K. Patterson, B.W. Lykins, J.C. Ireland, S.D. Richardson, A.D. Thruston, T.W. Collett. Identification of TiO₂/UV disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology* 30 (1996) 3327-3334.
- [84] L. Cassar. Photocatalysis of cementitious materials: clean buildings and clean air. *MRS Bulletin* 29 (2004) 328-331.
- [85] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment* 43 (2009) 2229-2246.
- [86] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of pollutants*. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [87] P.V. Kamat, D. Meisel. Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current opinion in colloid & Interface Science* 7 (2002) 282-287.
- [88] M.L. Sauer, D.F. Ollis. Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *Journal of catalysis* 158 (1996b) 570-582.
- [89] T.N. Obee, S.O. Hay. Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania. *Environmental Science & Technology* 31 (1997) 2034-2038.
- [90] F. Benoit-Marquie, U. Wilkenhoner, V. Simon, A.M. Braun, E. Oliveros, M.T. Maurette. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst-Part I: 1-butanol and 1-butylamine. *Journal of photochemistry and photobiology A-Chemistry* 132 (2000) 225-232.
- [91] A.L. Attwood, J.L. Edwards, C.C. Rowlands, D.M.M. Murphy. Identification of a surface alkylperoxy radical in the photocatalytic oxidation of acetone/O₂ over TiO₂. *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003) 1779-1782.
- [92] K.H. Wang, Y.H. Hisieh, C.H. Lin, C.Y. Chang. The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase. *Chemosphere* 39 (1999) 1371-1384.

- [93] T.A. Egerton, C.J. King. The influence of light intensity on photoactivity on TiO₂ pigmented systems. *Journal of the Oil & Colour Chemists Association* 62 (1979) 386-391.
- [94] T.N. Obee. Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor. *Environmental Science & Technology* 30 (1996) 3578–3584.
- [95] M. Abu Tariq, M. Faisal, M. Saquib, M. Muneer. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 358-365.
- [96] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [97] M. Mahalakshmi, S.V. Priya, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. Photocatalytic degradation of propoxur in aqueous solution using TiO₂ and TiO₂ supported on H β zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 336-343.
- [98] J. Grzechulska, A.W. Morawski. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 45-51.
- [99] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials B* 89 (2002) 303-317.
- [100] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters* 187 (1991) 73-76.
- [101] P.T. Landsberg. *Recombination in semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991
- [102] S.L. Murvo, I. Carmichael, G.L. Huy. *Handbook of photochemistry*. Second Edition, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1993.
- [103] J. Peral, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation. *Journal of Catalysis* 136 (1992) 554-565.
- [104] M.-L. Sauer, D.F. Ollis. Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor. *Journal of Catalysis* 149 (1994) 81-91.

- [105] T.N. Obee, R.T. Brown. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications-effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environmental Science & Technology* 29 (1995) 1223-1231.
- [106] R. Yang, Y.P. Zhang, R.Y. Zhao. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactors in removing volatile organic compounds and its application. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54 (2004) 1516-1524.
- [107] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1-12.
- [108] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 322-329.
- [109] J. Zhao, X. Yang. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38 (2003) 645-654.
- [110] D.R. Park, J.L. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo. Photocatalytic oxidation of ethylene to CO₂ and H₂O on ultrafine powdered TiO₂ photocatalysts in the presence of O₂ and H₂O. *Journal of Catalysis* 185 (1999) 114-119.
- [111] D.T. Tompkins, 2001. Evaluation of photocatalytic air cleaning capability: a literature review and engineering analysis. ASHARE Research Project RP-1134.
- [112] S. Yamazaki, X.Z. Fu, M.A. Anderson, K. Hori. Chlorinated byproducts from the photoassisted catalytic oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in the gas phase using porous TiO₂ pellets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 97 (1996) 175-179.
- [113] C.-H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu. Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 41-50.
- [114] C.P. Chang, J.N. Chen, M.C. Lu. Heterogeneous photocatalytic oxidation of acetone for air purification by near UV-irradiated titanium dioxide. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 38 (2003) 1131-1143.
- [115] Y. Luo, D.F. Ollis. Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity. *Journal of Catalysis* 163 (1996) 1-11.

- [116] S.B. Kim, S.C. Hong. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 305-315.
- [117] K.H. Wang, H.H. Tsai, Y.H. Hsieh. A study of photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase on TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 36 (1998) 2763-2773.
- [118] W. Nam, J. Kim, G.Y. Han. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor. *Chemosphere* 47 (2002) 1019-1024.
- [119] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 15-27.
- [120] M. Nacken, S. Heidenreich, M. Hackel, G. Schaub. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 370-376.
- [121] J. Auvinen, L. Wirtanen. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environmental* 42 (2008) 4101-4112.
- [122] S. Yamazaki, N. Fujinaga, K. Araki. Effect of sulfate ions for sol-gel synthesis of titania photocatalyst. *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 97-102.
- [123] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 37-44.
- [124] X. Fu, L.A. Clark, W.A. Zeltner, M.A. Anderson. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 97 (1996) 181-186.
- [125] W. Wang, L. W. Chiang, Y. Ku. Decomposition of benzene in air streams by UV/TiO₂ process. *Journal of Hazardous Materials B* 101 (2003) 133-146.
- [126] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner, M.A. Anderson. Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 1-8.
- [127] B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A. Bahamonde. Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts. *Catalysis Today* 54 (1999) 369-377.

- [128] R. Azouani. Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Tesis Doctoral, Universidad de Paris 13 (2009).
- [129] M. Schneider, A. Baiker. Titania-base aerogels. *Catalysis Today* 35 (1997) 339-365.
- [130] A. Sclafani, J.M. Herrmann. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania. *Journal Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [131] C.Y. Wu, Y. H. Yue, X. Y. Deng, W. M. Hua, Z. Gao. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today* 93 (2004) 863-869.
- [132] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 178-190.
- [133] T. Van Der Meulen, A. Mattson, L. Österlund. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates. *Journal of Catalysis* 251 (2007) 131-144.
- [134] T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka, S. Ito. Low-temperature synthesis of anatase–brookite composite nanocrystals: The junction effect on photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 510-513.
- [135] S. Watson, D. Beydoun, J. Scout, R. Amal. Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 193-207.
- [136] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Sixth Edition, (1998).
- [137] A.G. Agrios, K.A. Gray, E. Weitz. Photocatalytic transformation of 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂ under Sub-band gap Illumination. *Langmuir* 19 (2003) 1402-1409.
- [138] A. Kudo, Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 253-278.
- [139] X. Hu, G. Li, J.C. Yu. Design fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* 26 (2009) 3031-3039.
- [140] E. Pelizzetti, N. Serpone. *Photocatalysis: fundamental and applications*, Wiley-Interscience, 1989.

- [141] R. Leary, A. Westwood. Carbonaceous nanomateriales for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [142] E. Stathatos, Y. Chen, D.D. Dionysiou. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ films made at low temperature. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1358-1365.
- [143] J.-H. Xu, J. Li, W.-L. Dai, Y. Cao, H. Li, K. Fan. Simple fabrication of twist-like helix N, S-codoped titania photocatalyst with visible-light response. *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 72-80.
- [144] L. Wu, C. Y. Jimmy, W. Xinchen, Z. Lizhi, Y. Jianguo. Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol-solvothermal process at a low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 321-328.
- [145] D.S. Muggli, S.A. Larson, J.L. Falconer. Photocatalytic oxidation of ethanol using transient reaction. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1998) 15886-15889.
- [146] Y. Ohko, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima. Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO₂ photocatalysis under weak UV illumination. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 2699-2704.
- [147] N. Bowering, G.S. Walker, P.G. Harrison. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 208-216.
- [148] A. Mills, S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35.
- [149] R. Trejo-Tzab, J.J. Alvarado-Gil, P. Quintana, T. López. Study of the photoactivation of titania Degussa P25 in ethanol-methanol suspensions using a piezoelectric sensor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 113-118.
- [150] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T.J. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principales, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [151] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *Journal Physical Chemistry* 91 (1987) 4305-4310.
- [152] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?. *Applied Surface Science* 162 (2000) 565-570.
- [153] L. Cao, A. Huang, F.J. Spiess, S.L. Suib. Gas-phase oxidation of 1-butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts. *Journal of Catalysis* 199 (1999) 48-57.

- [154] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa. Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK). *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 191 (2007) 42-50.
- [155] A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 327-336.
- [156] H.D. Jang, S K. Kim, S.J. Kim. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticles Research* 3 (2001) 141-147.
- [157] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying. Role of the particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *Journal Physical Chemistry B* 102 (1998) 10871-10878.
- [158] R.R. Bacsa, J. Kiwi. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 19-29.
- [159] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4545-4549.
- [160] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj. A low-band gap, nitrogen-modified titania visible light photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 11445-11449.
- [161] G. Barolo, S. Livraghi, M. Chiesa, M.C. Paganini, E. Giamello. Mechanism of the photoactivity under visible light of N-doped titanium dioxide. Charge carriers migration in irradiated N-TiO₂ investigated by electron paramagnetic resonance. *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 20887-20894.
- [162] B. Choudhury, A. Choudhury. Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr³⁺ doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 1112-1118.
- [163] M. Xing, Y. Wu, J. Zhang, F. Chen. Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO₂ for the degradation of MO. *Nanoscale* 2 (2010) 1233-1239.
- [164] D. Schmelling, K. Gray, P. Kamat. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces : Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. *Environmental Science & Technology* 30 (1996) 1660-1666.

- [165] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, W. Yin. The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. *Applied Surface Science* 253 (2007) 9254-9258.
- [166] A.K. Subramani, K. Byrappa, S. Ananda, K.M. Lokanatha Rai, C. Ranganathaiah, M. Yoshimura. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon. *Bulletin of Materials Science* 30 (2007) 37-41.
- [167] B. Herbig, P. Lobmann. TiO₂ photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *Journal Photochemistry and Photobiology A* 163 (2004) 359-365.
- [168] H. Yoneyama, T. Torimoto. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysis for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. *Catalysis Today* 58 (2000) 133-140.
- [169] W.Y. Jung, B.H. Noh, S.H. Baek, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong. Photocatalytic decomposition of orange II over TiO₂-loaded on SBA-15 prepared using a microwave process. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 91 (2007) 223-231.
- [170] H. Nishikawa, Y. Takahara. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 172 (2001) 247-251.
- [171] T. Nakatsuji, L. Räsänen. Patente: Titanium dioxide photocatalyst and a method of preparation and uses of the same. Empresa solicitante: Kemira Pigments OY. (2003).
- [172] C.K. Chan, J.F. Porter, Y.-G. Li, W. Guo, C.-M. Chan. Effects of calcination on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxides powders prepared by vapour hydrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 566-572.
- [173] H. Kominami, J.-I. Kato, S.-Y. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani. Synthesis of titanium (IV) oxide of ultra-high photocatalytic activity: high temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 165-171.
- [174] H. Kominami, J.-I. Kato, S.-Y. Murakami, M. Cono, Y. Kera, S.-I. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani. Thermal treatment of titanium alkoxides in organic media: novel synthesis methods for titanium (IV) oxide photocatalyst of ultra-high activity. *Studies Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 1937-1948.

- [175] E. Stathatos, P. Lianos, F. del Monte, D. Levy, D. Tsiourvas. Nanocrystalline titanium dioxide films made by the sol-gel method using reverse micelles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10 (1997) 83-89.
- [176] S.V. Manorama, K. Madhusudan Reddy, C.V. Gopal Reddy, S. Narayanan P. Rajesh Raja, P.R. Chatterji. Photostabilization of dye on anatase titania nanoparticles by polymer capping. *Journal Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 135-143.
- [177] J. Blanchard, S. Barbouxdoeuff, J. Maquet, C. Sanchez. Investigation on hydrolysis-condensation reactions of titanium (IV) butoxide. *New Journal of Chemistry* 19 (1995) 929-933.
- [178] J. Y. Ying, J. B. Benziger, A. Navrotsky. The structural evolution of alkoxide silica gels to glass: Effect of catalyst pH. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 2571-2582.
- [179] M. Kanna, S. Wongnawa. Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study. *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 166-175.
- [180] Z. Baolong, C. Baishun, S. Keyu, H. Shangjin, L. Xiadong, D. Zongjie, Y. Kelian. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 253-258.
- [181] A. Zaban, S. T. Aruna, S. Tirosh, B. A. Gregg, Y. Mastai. The effect of the preparation condition of TiO₂ colloids on their surface structures. *Journal Physical Chemistry B* 104 (2000) 4130-4133.
- [182] S.Y. Chang, T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol ad water. *Journal of Non-crystalline Solids* 147 (1992) 56-61.
- [183] N. Arconada Gómez-Jareño. Recubrimiento mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2012).
- [184] M^a.Y. Castro Martín. Recubrimientos protectores obtenidos por EPD a partir de suspensiones sol-gel. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2003).
- [185] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, M. Abe. Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton. *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 1829-1835.

- [186] S. Yuan, Q. Sheng, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo. The roles of acid in the synthesis of mesoporous titania with bicrystalline structure. *Materials Letters* 58 (2004) 2757-2760.
- [187] B. Rajesh, N.R. Sasirekha, Y.-W. Chen. Influence of acid precursors on physicochemical properties of nanosized titania synthesized by thermal-hydrolysis method. *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 682-692.
- [188] G. Colón. Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 39-50.
- [189] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navío. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 45-59.
- [190] G. Colón, J. M. Sánchez-España, M. C. Hidalgo, J. A. Navío. Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179 (2006) 20-27.
- [191] C. Q. Liu, L. Fu, J. Economy. A simple, template-free route for the synthesis of mesoporous titanium dioxide materials. *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 1187-1189.
- [192] G. Munuera, A. R. Gonzalez-Elipse, V. Rives-Arnau, A. Navío, P. Malet, J. Soria, J. C. Conesa, J. Sanza. Photo-Adsorption of oxygen on acid and basic TiO₂ surfaces. *Studies in Surface Science and Catalysis* 21 (1985) 113-126.
- [193] H. Hao, J. Zhang. Low temperature synthesis of crystalline mesoporous titania with high photocatalytic activity by post-treatment in nitric acid ethanol solution. *Materials Letters* 63 (2009) 106-108
- [194] J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu. Rapid synthesis of mesoporous TiO₂ with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration. *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 416-420.
- [195] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu. Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 197-203.
- [196] S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodewasa. Structural study of mesoporous titania prepared from titanium alkoxide and carboxylic acids. *Journal Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000) 711-714.
- [197] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, in *Ultrastructure Processing of*

Advanced Ceramics, J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich (eds.), Wiley, New York, 1988, p. 77.

[198] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ionics* 32 (1989) 633-638.

[199] C. J. Brinker, G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990, p. 55.

[200] S. B. Deshpande, H. S. Potdar, Y. B. Kholam, K. R. Patil, R. Pasricha, N. E. Jacob. Room temperature synthesis of mesoporous aggregates of anatase TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 207-212.

[201] Y. Zhou, M. Antonietti. Synthesis of very small TiO₂ nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 14960-14961.

[202] R. L. Penn, J. F. Banfield. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania-Simulations and experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 1549-1557.

[203] C. Wang, Z. Deng, Y. Li. The synthesis of nanocrystalline anatase and rutile titania in mixed organic media. *Inorganic Chemistry* 40 (2001) 5210-5214.

[204] E. Stathatos, P. Lianos, C. Tsakroglou. Highly efficient nanocrystalline titania films made from organic/inorganic nanocomposite gels. *Microporous and Mesoporous Materials* 75 (2004) 255-260.

[205] D. P. Birnie III, N. J. Bendzko. ¹H and ¹³C NMR observation of the reaction of acetic acid with titanium isopropoxide. *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 26-35.

[206] X. J. Ding, T. C. An, G. Y. Li, S. Q. Zhang, J. X. Chen, J. M. Yuan, H. J. Zhao, H. Chen, G. Y. Sheng, J. M. Fu. Preparation and characterization of hydrophobic TiO₂ pillared clay: The effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008) 501-507.

[207] E. Scolan, C. Sanchez. Synthesis and Characterization of surface-Protected nanocrystalline titania particles. *Chemistry of Materials* 10 (1998) 3217-3223.

[208] M. H. Lim, C. F. Blandford, A. Stein. Synthesis and Characterization of a reactive vinyl-functionalized MCM-41: Probing the internal pore structure by a bromination reaction. *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 4090-4091.

- [209] D. P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro. Preparation of bimodal micro-mesoporous TiO₂ with tailored crystalline properties. *Chemical Communications* 8 (2004) 1000-1001.
- [210] D.M. Antonelli, J.Y. Ying. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. *Angewandte Chemie International Edition* 34 (1995) 2014-2017.
- [211] R.L. Putnam, N. Nakagawa, K.M. McGrath, N. Yao, I.A. Aksay, S.M. Gruner, A. Navrotsky. Titanium dioxide-surfactant mesophases and Ti-TMS1. *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2960-2970.
- [212] Q. Dai, Z. Zhang, N. He, P. Li, C. Yuan. Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide and its application as a photocatalyst for the wastewater treatment. *Materials Science and Engineering: C* 8 (1999) 417-423.
- [213] M. Fröba, O. Muth, A. Reller. Mesostructured TiO₂: Ligand-stabilized synthesis and characterization. *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 249-253.
- [214] V.F. Jr Stone, R.J. Davis. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves. *Chemistry of Materials* 10 (1998) 1468-1474.
- [215] W. Yu-De, M. Chun-Lai, S. Xiao-Dan, L. Heng-De. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ with wormhole-like framework structure. *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 161-170.
- [216] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi. Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapour deposition. *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1023-1029.
- [217] D. Trong On. A Simple route for the synthesis of mesostructured lamellar and hexagonal phosphorous-free titania (TiO₂). *Langmuir* 15 (1999) 8561-8564.
- [218] W.H. Jing, W.G. Wang, S.H. Wu, W.Q. Jin, W.H. Xing. Preparation of meso-macroporous TiO₂ ceramic based on membrane jet-flow emulsification-influence of triblock copolymers on the processes. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 324-328.
- [219] P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, G.D. Stucky. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* 396 (1998) 152-155.

- [220] P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, G.D. Stucky. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2813-2826.
- [221] G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sánchez. Interactions Between Poly(ethylene oxide)-based Surfactants and Transition Metal Alkoxides: their Role in the Templated Construction of Mesostructured Hybrid Organic-inorganic Composites. *New Journal of Chemistry* 24 (2000) 493-499.
- [222] G.J. de A.A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sánchez. Design of meso-structured Titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks. *New Journal Chemistry* 25 (2001) 156-165.
- [223] Y. Bennadja, P. Beaunier, D. Margolese, A. Davidson. Fine tuning of the interaction between pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 44 (2001) 147-152.
- [224] J. Livage, M. Henry, C. Sánchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259-341.
- [225] J.L. Faria, W.H. Wang. Carbon materials in photocatalysis (Chapter 13), in: P. Serp and J.L. Figueiredo Eds., *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley & Sons, 2009.
- [226] S. Mozia, M. Toyoda, M. Inagaki, B. Tryba, A. W. Morawski. Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor. *Journal Hazardous Materials* 140 (2007) 369-375.
- [227] W. Wang, C. G. Silva, J. L. Faria. Photocatalytic degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated carbon composite catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 470-478.
- [228] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan. *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 454-459.
- [229] A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, A.P. Newman, D.E. Lynch. Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol. *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 117-123.
- [230] M.-H. Baek, W.-C. Jung, J.-W. Yoon, J.-S. Hong, Y.-S. Lee, J.-K. Suh. Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro-and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 469-477.

- [231] M. Mohseni. Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. *Chemosphere* 59 (2005) 335-342.
- [232] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 60-67.
- [233] B. Tryba. Increase of the photocatalytic activity of TiO₂ by carbon and iron modifications. *International Journal of Photoenergy* 721824 (2008) 1-15.
- [234] T.T. Lim, P.S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane. TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41 (2011) 1173-1230.
- [235] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 281-291.
- [236] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío. TiO₂ activation by using activated carbon as a support Part II. Photoreactivity and FTIR study. *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 153-160.
- [237] T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Applied Catalysis B: environmental* 73 (2007) 227-235.
- [238] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund. Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites. *Advanced Materials* 21 (2009) 2233-2239.
- [239] H.T. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao. TiO₂-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability. *The Journal of Physical Chemistry C* 35 (2007) 12987-12991.
- [240] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 25-227.
- [241] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006) 155-163.

- [242] E.R. Carraway, A.J. Hoffman, M.R. Hoffmann. Photocatalytic production of H_2O_2 and organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environmental Science and Technology* 28 (1994) 786-793.
- [243] P. Pichat, J-M. Hermann, J. Disdler, M-N. Mozzanega. Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. selectivity. *Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 3122-3126.
- [244] P.D. Kaviratna, C.H.F. Peden. Proceedings of the Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation, 21th Nacional Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, 1996, p.51.
- [245] C.T. Brigden, S. Poulston, M.V. Twigg, A.P. Walker, A.J.J. Wilkins. Photo-oxidation of short-chain hydrocarbons over titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 63-71.
- [246] M.E. Zorn, S.O. Hay, M.A. Anderson. Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gas-phase mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 420-427.
- [247] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 298-309.
- [248] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO_2 for the oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 284-293.
- [249] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano. Photocatalytic activity of TiO_2 -based materials for the oxidation of propene and benzene at low concentration in presence of humidity. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 691-698.

CAPÍTULO III. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. Introducción

Este capítulo está dedicado a la descripción de los materiales y métodos experimentales que han sido utilizados a lo largo de este trabajo de Tesis. La primera sección está destinada, principalmente, a presentar tanto los reactivos utilizados en la preparación de los materiales a base de TiO₂, como los métodos de preparación.

En la segunda parte se describen las técnicas experimentales utilizadas, así como todos aquellos dispositivos y procedimientos experimentales empleados para la caracterización de los materiales preparados y para la evaluación de dichos materiales en el proceso de oxidación fotocatalítica de propeno a concentración baja, 100 ppmv.

2. Materiales

2.1. Reactivos químicos

En la Tabla 1 se presentan los reactivos químicos empleados en el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral, indicando su fórmula química, grado de pureza y procedencia. La Tabla 2 presenta los gases empleados.

Tabla 1. Reactivos químicos utilizados.

Producto	Fórmula química	Pureza ó concentración	Procedencia
Etanol absoluto	C ₂ H ₆ O	99%	Panreac
Tetraisopropóxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	≥ 97%	Sigma Aldrich
Butóxido de titanio	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	≥ 97%	Fluka
Ácido clorhídrico	HCl	37 %	Panreac
Ácido yodhídrico	HI	≥57%	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	≥ 99.85%	Sigma Aldrich
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99%	Sigma Aldrich
Agua destilada	H ₂ O	=	Universidad de Alicante

Tabla 2. Gases utilizados.

Producto	Fórmula química	Concentración (ppmv)	Procedencia
Helio	He		Carburos Metálicos
Propeno	C ₃ H ₆	100	Group Linde
CO ₂ (calibración)	CO ₂	300	ABELLO Linde

Se ha empleado dióxido de titanio (P25) de la compañía Evonik como catalizador comercial de referencia. Las propiedades más relevantes de este material, según las especificaciones comerciales proporcionadas por el fabricante, se presentan a continuación en la Tabla 3:

Tabla 3. Propiedades fundamentales, de acuerdo con las especificaciones comerciales, del dióxido de titanio P25 de la compañía Evonik [1].

Propiedad	Unidades	Valores típicos
Área superficial (BET)	m ² /g	50
Tamaño de partícula	nm	21
Densidad aproximada	g/l	130
Humedad (2 horas 105°C)	%	<1.5
Contenido en Fe ₂ O ₃	% (en peso)	<0.0010
Contenido en HCl	% (en peso)	<0.300
Contenido en SiO ₂	% (en peso)	<0.200
Contenido en alumina	% (en peso)	<0.300

2.2. Materiales empleados y descripción de los métodos de preparación

En este trabajo de Tesis Doctoral se han preparado fotocatalizadores basados en dióxido de titanio usando el método sol-gel, ya comentado en detalle en el capítulo II.

Mediante este método, y empleando distintas condiciones experimentales, se han preparado varios materiales basados en dióxido de titanio: nanopartículas de TiO₂ y

materiales híbridos TiO₂/carbón usando como soportes distintos materiales carbonosos: nanofibras de carbón y carbones activados con distinta morfología (granular y esférica).

A continuación, se describen y comentan los materiales de carbón empleados como soportes para preparar los materiales híbridos TiO₂/carbón:

- **Nanofibras Gun-ei (Gun-ei):** Estas son nanofibras de carbón comerciales que proceden de *Gun-ei Chemical Ind. Corporation. Ltd, Japón*, y se obtienen a partir de una mezcla de dos polímeros, resina fenólica de tipo Novolac (PR, *Gun-ei Chemical Ind. Co. Ltd., Japón*) y polietileno de alta densidad (PE, *Idemitsu Petrochemical Ind. Co. Ltd., Japón*).
- **Nanofibras Pyrograf III (Pyrograph):** Estas nanofibras de carbón comerciales proceden de *Pyrograph Products Inc., Cedarville, OH, USA*. Se preparan mediante el procedimiento de crecimiento en fase de vapor (VGCF) basado en la descomposición de hidrocarburos a temperaturas entre 700-2500 °C.
- **Nanofibras GANF (GANF):** Estas nanofibras de carbón comerciales proceden del *Grupo Antolín Ingeniería, Spain*. Se fabrican a través de un proceso continuo de descomposición en fase gaseosa de hidrocarburos (benceno, n-hexano, metano y acetileno) en presencia de partículas metálicas catalíticas (Ni, Fe, Co,...) mediante el uso de la técnica del catalizador flotante a temperaturas cercanas a los 1100 °C, obteniéndose nanofibras de carbón crecidas en fase vapor.
- **Carbon Kureha (CK):** Este carbón activado esférico comercial procede de *Kureha Corporation Headquarters: Japón* y ha sido preparado usando brea de petróleo como precursor. La principal característica de este carbón es su morfología esférica, lo que le confiere excelentes propiedades, incluyendo una superficie lisa y alta, buena fluidez, bajo contenido en cenizas y alta resistencia mecánica.
- **Carbón Westvaco (CW):** El carbón Westvaco A1100 10x25, al que nos referimos como CW, es un carbón activado comercial granular derivado de

madera preparado con H_3PO_4 por la firma *MeadWestvaco Corporation, USA*. Este carbón se ha usado en sistemas de adsorción en fase gas, en especial en los canisters de los coches de gasolina debido a sus características texturales.

A continuación se exponen detalladamente los procedimientos de síntesis y tratamientos posteriores utilizados en la preparación de los materiales basados en TiO_2 .

2.2.1. Nanopartículas de TiO_2 preparadas utilizando ácido acético ó isopropanol como agentes de hidrólisis

Los materiales empleados para la preparación del dióxido de titanio por este método fueron los siguientes: isopropóxido de titanio (TTIP), isopropanol (iPrOH), ácido acético glacial (AcAc) y agua destilada. La síntesis se llevó a cabo mediante el método sol-gel, usando isopropóxido de titanio como precursor, agua destilada y ácido acético glacial ó isopropanol como agentes de hidrólisis. La relación molar empleada fue:

$$1:10:350 \text{ (TTIP:AcAc:H}_2\text{O ó TTIP:iPrOH:H}_2\text{O)}$$

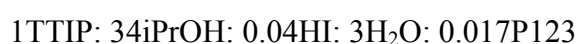
En esta síntesis, el $Ti(OiPr)_4$ se hidrolizó utilizando ácido acético glacial ó isopropanol a $0^\circ C$. Se añadió agua destilada gota a gota a esta disolución bajo agitación vigorosa durante 1h. Posteriormente, la disolución se sometió a ultrasonidos durante 30 min y se continuó la agitación durante 5h. La solución se mantuvo después a $70^\circ C$ durante 12h en una estufa para que tuviera lugar el proceso de envejecimiento. El gel obtenido se secó a $100^\circ C$. Tras ello, el fotocatalizador fue triturado en polvo fino y se llevó a cabo una calcinación en aire a $10^\circ C/min$ hasta distintas temperaturas máximas, que se mantuvieron durante 5h.

2.2.2. Nanopartículas de TiO_2 preparadas empleando HCl ó HI mediante un nuevo procedimiento de cristalización

La síntesis de dióxido de titanio se llevó a cabo mediante un procedimiento sol-gel utilizando tetraisopropóxido de titanio como fuente precursora de Ti y un copolímero de tres bloques no iónico (Pluronic P123) como surfactante.

En esta síntesis, el surfactante P123 fue disuelto en una mezcla de 2-propanol y HCl ó HI diluido en agua a temperatura ambiente y presión atmosférica. La disolución resultante se agitó lentamente durante 4h con el fin de favorecer la completa organización del Pluronic en forma de micelas.

A continuación, la disolución anterior se añadió a la correspondiente de isopropóxido de titanio en 2-propanol en condiciones de fuerte agitación y a 40 °C. La composición molar de la mezcla fue:



Transcurrido un tiempo determinado se formó un gel que se envejeció a la misma temperatura, de modo que el tiempo total de síntesis fue de 20h y, posteriormente, se secó a temperatura ambiente. Finalmente, se llevó a cabo una molienda para producir un polvo de TiO_2 con un tamaño de partícula homogéneo.

Los tratamientos realizados sobre los xerogeles obtenidos, después de ser secados, se dividieron en dos grupos según su finalidad: tratamiento en etanol a reflujo (78 °C) durante 24 horas para eliminar el surfactante o tratamiento de extracción-cristalización del TiO_2 usando una mezcla de etanol-ácido (EtOH-HCl o EtOH-HI) en reflujo a 78 °C durante 24h para eliminar el surfactante y cristalizar el TiO_2 . Una vez finalizado el tratamiento, el sólido fue separado por centrifugación a 5000 rpm durante 30 min y secado a temperatura ambiente. El xerogel fue molido en un mortero de ágata para recoger el polvo final.

Se estudió el desarrollo de la cristalinidad del TiO_2 usando los dos ácidos, HCl y HI, de forma análoga al tratamiento empleado para eliminar el surfactante descrito anteriormente, pero introduciendo ácidos en la composición del medio de extracción. La proporción en peso de ácido/etanol fue del 20%.

2.2.3. Materiales híbridos TiO₂/NFC preparados usando nanofibras de carbón como soportes

Para este estudio se han utilizado tres tipos de nanofibras de carbón (NFC) con diferentes características: Gun-ei, Pyrograph y GANF. Además, las NFC Gun-ei y GANF se han oxidado a temperatura ambiente con una disolución de HNO₃ 4M bajo agitación continua durante 2h, dando lugar a las muestras Gun-ei-ox y GANF-ox. Estos cinco materiales, Gun-ei, Pyrograph, GANF, Gun-ei-ox y GANF-ox, se han recubierto con TiO₂. Para ello, se ha empleado el método sol-gel y se han seleccionado las condiciones de síntesis y el precursor de TiO₂ más adecuado para lograr buenos recubrimientos de TiO₂ sobre los materiales de carbón, al menos en algunas muestras.

Así, se dispersaron las nanofibras de carbón en etanol por ultrasonido durante 15 min, previamente a la adición del butóxido de titanio (Ti(OBu)₄) usado como precursor de TiO₂. Después de 1 hora de agitación fuerte a temperatura ambiente, se ha añadido gota a gota una mezcla de HCl/Etanol, la mezcla se agitó continuamente durante 1 hora. Por último, se filtraron y secaron a 100 °C durante 24h. El proceso de recubrimiento se ha repetido varias veces. Las muestras que presentan un recubrimiento homogéneo de TiO₂ han sido calcinadas para eliminar las NFC usadas como plantilla. Así, las muestras TiO₂/Gun-ei y TiO₂/Gun-ei-ox se han calcinado a 450 °C durante 3h y la muestra TiO₂/Pyrograph ha sido calcinada a 550 °C durante 3h.

2.2.4. Materiales híbridos TiO₂/CA preparados usando como soportes un carbón granular y un carbón esférico

Para este estudio se han utilizado dos carbones comerciales con dos morfologías diferentes: un carbón granular (MeadWestvaco, WVA1100, 10x25 mesh) y un carbón activado esférico (CK, Kureha, 0.75 mm). Estos materiales de carbón, a los que denominamos CW y CK, respectivamente, se han recubierto con TiO₂ sintetizada mediante el método sol-gel, usándose butóxido de titanio como precursor y realizándose tres impregnaciones para cada material carbonoso. Estas condiciones se han seleccionado para lograr buen cubrimiento con TiO₂. Adicionalmente, estos híbridos TiO₂/carbón fueron tratados en aire (a 300, 350 y 375 °C) y después en nitrógeno (a 500 y 700 °C) para favorecer la cristalinidad del material.

3. Técnicas experimentales

Con el propósito de elucidar los distintos factores que se ven implicados en la oxidación fotocatalítica de propeno, se ha realizado un análisis exhaustivo de las características químicas y texturales de los fotocatalizadores empleados mediante distintas técnicas.

3.1. Adsorción de gases

Las técnicas de adsorción o fisisorción de gases son las más utilizadas en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos.

Cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido poroso (adsorbente) en un espacio cerrado a una determinada presión y temperatura, el sólido adsorbe el gas incrementando su peso y disminuyendo la presión de gas en el recipiente. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión se hace constante. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción [2]. Estas isotermas de adsorción nos dan información sobre el volumen de gas adsorbido a una determinada presión y nos permiten también calcular el área superficial del sólido.

En la bibliografía existen varios modelos [3,4] que se pueden utilizar para interpretar los datos de las isotermas de adsorción y extraer información acerca de la textura porosa del sólido, como por ejemplo, el área superficial específica, el volumen de porosidad o la distribución del tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se han empleado la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) y la teoría de Dubinin-Radushkevich (DR) que se resumen a continuación.

3.3.1. Teoría B.E.T

La teoría de adsorción de gases de BET está basada en el modelo cinético de adsorción propuesto por Langmuir, el cual asume las siguientes hipótesis:

- La superficie del adsorbente está constituida por sitios localizados de adsorción equivalente e independiente.

- Se alcanza un equilibrio dinámico en el cual la velocidad con que las moléculas de adsorbato se condensan e los sitios vacíos es igual a la velocidad con que se evaporan de los sitios ocupados.
- Sólo se forma una capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido.

En el modelo BET se extiende la teoría cinética de Langmuir anterior a la adsorción en multicapa mediante las dos primeras suposiciones propuestas por Langmuir y las siguientes suposiciones adicionales:

- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- En todas las capas, salvo en la primera, el adsorbato se condensa como líquido, siendo su energía de adsorción igual a su energía de licuefacción.
- Cuando $P/P_0=1$ (P es la presión de gas y P_0 es la presión de vapor de saturación) el número de capas es infinito.

Con las hipótesis anteriores, y suponiendo que el número de capas formadas tiende a infinito, se obtiene la ecuación BET, la cual se cumple en un intervalo de presiones relativas que usualmente está entre $0.05 < P/P_0 < 0.3$ [5]:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{(C-1) P}{n_m \cdot C P_0} \quad (1)$$

Dónde:

P es la presión del gas

P_0 es la presión de vapor de saturación

n es el número de moléculas de gas adsorbidas a una presión relativa P/P_0

n_m es el número de moléculas necesarias para la formación de una monocapa

C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción

Representando gráficamente la ecuación (1), es decir,

Al representar $\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$, se obtiene una recta de cuya ordenada

en el origen y pendiente se determinan los parámetros característicos de la ecuación BET: n_m y C , respectivamente.

A partir del término n_m se puede obtener el valor de la superficie específica del sólido aplicando la siguiente expresión:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot N_a \cdot 10^{-21} \quad (2)$$

Dónde:

S es la superficie aparente del sólido adsorbente expresada en m^2/g ,

a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato, que para el caso del N_2 a $-196^\circ C$ es de 0.162 nm^2 [6].

N_a es el número de Avogadro.

3.3.2. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich [4] se utiliza ampliamente en la caracterización de sólidos microporosos. Esta ecuación está basada en la teoría del potencial de Polanyi, en la que se supone que la condensación del líquido del gas en los microporos es en forma de capas equipotenciales. La ecuación (3) en la que se basa este modelo es:

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[\left(\frac{-1}{(E_0 \beta)^2} \right) * (RT \ln(P_0 / P))^2 \right] \quad (3)$$

Dónde:

V es el volumen adsorbido a una presión P

V_0 es el volumen de microporos del sólido

E_0 es la energía característica dependiente de la estructura del poro

β es el coeficiente de afinidad el cual es característico del adsorbivo

P_0 es la presión de saturación del adsorbivo a la temperatura de trabajo

Representando el $\ln V$ frente a $\ln (P_0/P)^2$ se obtiene el volumen de microporos V_0 .

El volumen de mesoporos con diámetros comprendidos entre 2 y 20 nm (V_{meso}) se ha calculado por diferencia entre el volumen de N_2 adsorbido a $P/P_0 = 0.9$ y $P/P_0 = 0.2$ (expresado como líquido) [7].

En este trabajo, los distintos materiales utilizados se han caracterizado texturalmente mediante adsorción física de gases (N_2 y CO_2), se ha determinado el área superficial, volumen total de poros, volumen de micro y mesoporos, así como distribución de tamaño de poros. Aunque N_2 y CO_2 poseen dimensiones moleculares relativamente próximas (0.364 y 0.330 nm de diámetro cinético, respectivamente) [8,9], la diferencia de temperatura durante la adsorción (-196 °C vs 0 °C para N_2 y CO_2 , respectivamente) implica una cinética de adsorción más rápida para el dióxido de carbono con dimensiones próximas a las de ambas moléculas. Como consecuencia de la baja difusión del nitrógeno a temperatura criogénica, los microporos de tamaños inferiores a 0.4 nm no se llenan de gas [10]. Se ha propuesto que la adsorción de CO_2 a 0 °C permite determinar el volumen de microporos estrechos, mientras que la de N_2 a -196 °C suministra el volumen total de microporos [11].

Por lo tanto, cada gas utilizado en el proceso de adsorción suministra una información diferente y complementaria. El N_2 se suele utilizar para caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño, mientras que el CO_2 revela información de los microporos estrechos aplicando la ecuación Dubinin-Radushkevich (DR). En cuanto al volumen total de poros se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0.99. Se emplearon dos equipos automáticos de adsorción de tipo volumétrico, AUTOSORB-6 y AUTOSORB-6B de *Quantachrome* para la obtención de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 , respectivamente. Todas las muestras, previamente al análisis, fueron desgasificadas a vacío a 250 °C durante 4 horas.

3.2. Caracterización química y estructural

La naturaleza química de un determinado material es un factor muy importante a tener en cuenta cuando se aborda el estudio de sus propiedades catalíticas. Por este motivo, junto con el estudio de la estructura porosa, se ha abordado la caracterización

química y estructural utilizando las técnicas complementarias que se describen a continuación.

3.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X está basada en la interacción de una onda electromagnética de rayos X con la nube electrónica de los átomos de un sólido cristalino, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y posteriormente devuelta en forma de radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Las distintas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencia que, únicamente, son constructivas en direcciones muy bien definidas, dando lugar al difractograma del cristal.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por ley de Bragg. Se asume que una sustancia cristalina se puede considerar como distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Cada una de estas familias tiene designado un índice de Miller (hkl) y un espaciado d_{hkl} . Si sobre estos planos incide un haz de Rayos X monocromático, con una longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación de la ley de Bragg [12]:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (4)$$

siendo λ la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo al que aparece el máximo de difracción.

A partir de la ecuación de Scherrer se puede determinar el tamaño medio de los cristales. Esta ecuación relaciona el tamaño medio de los cristales (B), con la anchura a mitad de altura del pico de intensidad principal [13].

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Siendo β es la anchura del pico a altura media expresada en radianes y K es constante cuyo valor es de 0.9 para las condiciones de operación utilizadas [13].

En el presente trabajo de Tesis Doctoral esta técnica se ha empleado para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras, para cuantificar los porcentajes de ambas fases (anatasa y rutilo) y calcular sus tamaños cristalinos. El equipo utilizado es un difractómetro de polvo 2002 Seifert con una fuente de Cu con monocromador de grafito y detector de centelleo de NaI. El cátodo de cobre trabaja a 35mA y 42kV. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2°/min y el intervalo de 2 θ de 6° hasta 80°.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido persigue obtener información acerca de la morfología de la superficie externa de las partículas de un determinado material. La imagen se forma al iluminar la muestra con un haz de electrones de alta energía que origina señales provenientes de electrones retrodispersados, y/o electrones secundarios [14]. En el caso concreto de la microscopía electrónica de barrido son los electrones secundarios (electrones que escapan de la muestra con energías inferiores a 50 eV) los que se utilizan para analizar la superficie [14].

Estos electrones, en general, se encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica [14]. Esta dispersión inelástica puede generar rayos X como consecuencia de la relajación de un átomo que ha sido excitado, característico de cada átomo (fluorescencia de rayos X).

Para el análisis de todas las muestras estudiadas en el presente trabajo de investigación se ha empleado el equipo de microscopía electrónica de barrido, JEOL JSM-840. Las muestras no han requerido ningún tratamiento previo.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión [15] es una técnica ampliamente utilizada para complementar la caracterización estructural de materiales. El microscopio electrónico de transmisión utiliza una haz de electrones con una longitud de onda comprendida entre 0.001 y 0.1 nm por lo cual una parte de estos electrones se transmite, otra parte se dispersa y otra da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos, tales como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Mediante estas señales se puede obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición, etc., en todo tipo de materiales. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de las muestras.

Las microfotografías de TEM se realizaron en un microscopio INCA energía TEM100 de OXFORD. Además, el microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) para determinar la composición de cada muestra. El detector es de Si (Li) con un área de detección de 30 mm² y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U.

3.2.4. Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra al ser sometida a un determinado programa de temperaturas. Es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada en diversos procesos ya que permite, entre otras cosas, determinar la estabilidad y/o descomposición térmica de sustancias orgánicas e inorgánicas, de polímeros, etc...

Las técnicas de análisis térmico se clasifican de acuerdo a la magnitud cuyo cambio se mide. A modo de resumen, en la Tabla 4 se muestran las técnicas más importantes.

Tabla 4. Técnicas de análisis térmico más empleadas [16,17].

Nombre de la técnica	Propiedad física
Termogravimetría (TGA) Determinación isobárica del cambio de masa	Variación de masa
Termogravimetría diferencial (DTG)	Masa
Análisis de gases desprendidos (EGA) Detección de los gases desprendidos (EGD)	Técnicas combinadas
Análisis térmico diferencial (ATD)	Temperatura
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Calor
Análisis termomecánico (TMA)	Propiedades mecánicas

El control de la atmósfera a la que se somete la muestra durante el tratamiento térmico ofrece la posibilidad de descomponer especies en gas inerte (He, N₂) ó llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla de gases reactiva (Aire, O₂). Las aplicaciones de esta técnica son innumerables, habiéndose utilizado para análisis tanto cualitativos como cuantitativos [18]. En este trabajo de Tesis la termogravimetría se ha empleado para analizar los materiales híbridos TiO₂-materiales carbonosos con el fin de determinar el porcentaje de TiO₂ que contiene el compuesto y para analizar la eficacia de eliminación del surfactante (Pluronic P123) en la etapa de extracción. Este análisis se ha llevado a cabo calentando las muestras (~10 mg) a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera oxidante (100 ml/min, aire) desde temperatura ambiente hasta 900 °C, manteniéndose en estas condiciones hasta la estabilización del peso. El equipo utilizado ha sido un termobalanza SDT TA Instruments 2960.

3.2.5. Desorción Térmica Programada (DTP)

Es una técnica especialmente apropiada para la caracterización de superficies [19]. Permite caracterizar los grupos funcionales superficiales de los materiales de carbono, dado que un tratamiento térmico en atmósfera inerte de dichos grupos funcionales da lugar a diferentes procesos de descomposición de las especies superficiales dando lugar a un desprendimiento de gases que dependerá de la naturaleza del grupo funcional que está siendo transformado [20-22]. Los gases analizados habitualmente son CO, CO₂ y H₂O [20-22]. En la Tabla 5 se muestran los grupos

oxigenados superficiales que con más frecuencia están presentes en los carbones activados, la temperatura de descomposición y los productos de su descomposición.

Tabla 5. Temperaturas de descomposición de los grupos oxigenados superficiales [23].

Grupos	Intervalo de temperaturas (°C)	Productos de descomposición
Carboxílicos	150-300	CO ₂
Lactonas	350-650	CO ₂
Fenoles	600-700	CO, H ₂ O
Carbonilos	700-1000	CO
Anhídridos	350-400	CO ₂ , CO
Éteres	700	CO
Quinonas	700-1000	CO

En este trabajo, la DTP se ha llevado a cabo usando una termobalanza TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA acoplada a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200 Thermostar. La rampa de calentamiento empleada en todos los experimentos realizados fue de 10 °C/min, hasta alcanzar una temperatura final de 900 °C, utilizando un flujo de He de 100 ml/min.

3.2.6. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible (200-800 nm). En el caso de catalizadores sólidos la técnica más empleada es la reflectancia difusa, que permite observar la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y, por lo tanto, permite el cálculo de la energía de banda prohibida (o energía de band gap).

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. La reflexión tiene dos componentes, especular y

difusa, siendo esta última la que aporta información útil acerca de la muestra. El cálculo del valor de banda prohibida, se ha realizado usando la siguiente ecuación [24]:

$$E_g = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (6)$$

Dónde: E_g es la energía de banda prohibida (eV) y λ es la longitud de onda (nm).

Los espectros de absorción UV-vis de los diferentes materiales se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Jasco V-670 el cual dispone de un accesorio llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante que envía la luz reflejada por la muestra al detector. Como patrón de referencia se ha utilizado sulfato de bario (BaSO_4). Los espectros de absorción han sido registrados en el intervalo de longitudes de onda de 200-800 nm, utilizando un tamaño de paso de 2 nm. Los espectros se han obtenido en modo reflectancia o absorbancia.

3.2.7. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja constituye una técnica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por absorción de la radiación infrarroja. Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} . Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR, que puede asociarse a vibraciones de tensión simétrica o asimétrica o de deformación.

En este Trabajo de Tesis Doctoral se emplea reflectancia difusa para obtener los espectros de infrarrojo, puesto que esta es la técnica más recomendable cuando se trabaja con polvo [25]. Se fundamenta en que el haz, al incidir sobre un sólido o superficie de un polvo, se dispersa en todas las direcciones. Esta luz dispersada se dirige al detector con un dispositivo óptico. Para obtener el espectro se realiza un análisis matemático adecuado desarrollado por Kubelka-Munk [26].

La espectroscopia infrarroja se ha empleado en la detección de grupos funcionales presentes en el dióxido de titanio, los análisis se han realizado de las nanopartículas de TiO_2 preparadas mediante el método sol-gel usando dos agentes de hidrólisis (ácido acético e isopropanol). Así, se ha utilizado un espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) modelo ATI Mattson Infinity Spectrometer.

3.3. Metodología de los ensayos de la oxidación fotocatalítica

Los materiales sintetizados a lo largo del presente trabajo de Tesis se emplean finalmente como fotocatalizadores en la oxidación de propeno en aire a 100 ppmv. Para ello se emplearon balas de gases calibradas suministradas por Carbueros Metálicos, S.A. El sistema experimental fue diseñado en nuestro laboratorio y se describe a continuación, véase esquema en la Figura 1. El dispositivo experimental consiste en un reactor vertical de cuarzo donde el lecho del fotocatalizador se sitúa sobre lana de cuarzo. Una lámpara de UV se sitúa paralela al reactor de cuarzo. La distancia entre el lecho de fotocatalizador y la lámpara es aproximadamente de 1 cm.

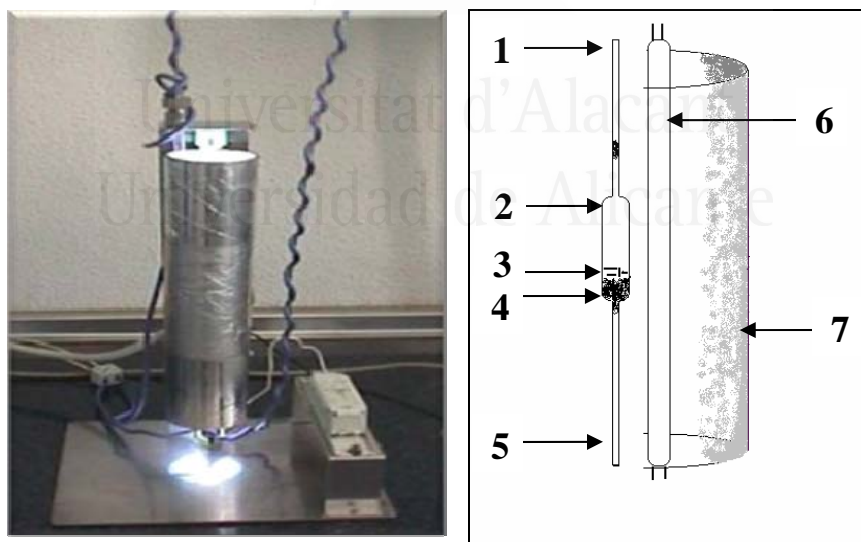


Figura 1. Esquema del sistema experimental usado en la oxidación fotocatalítica. 1- Entrada de gas, 2- Reactor de cuarzo, 3- Lecho de fotocatalizador, 4- Soporte de lana de cuarzo, 5- Salida de gas al espectrómetro de masa, 6- Lámpara UV y 7- Esquema de la mitad de cilindro recubierto de papel de aluminio.

En la Figura 2 se muestran los espectros de emisión de las dos lámparas UV de Philips empleadas, cada una consume 8W y emiten 2.1W por UVC y 1W por UVA, que se diferencian en las longitudes de onda, con un pico de radiación a 257.7 nm (UVC) y 365 nm (UVA). La referencia comercial de estas lámparas es TUV 8W FAM y TL 8W/05 FAM, respectivamente. Finalmente, el par reactor de cuarzo-lámpara fue rodeado por un cilindro de metacrilato cubierto por papel de aluminio.

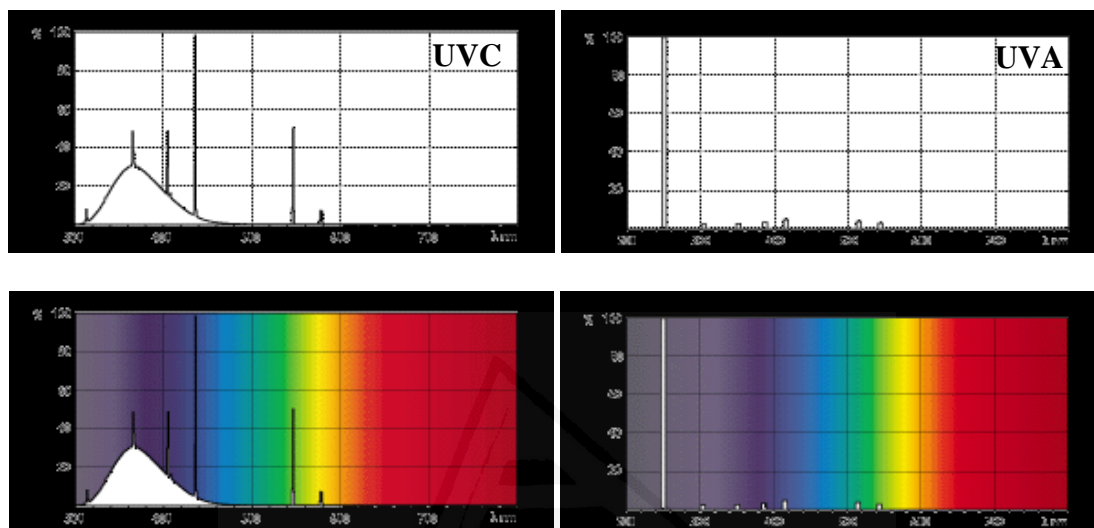


Figura 2. Espectro de absorción de las lámparas usadas.

Para la oxidación fotocatalítica se ha hecho uso de dos flujos de propeno, 30 y 60 ml/min (STP), que fueron ajustados mediante controladores automáticos de flujo másico. El flujo de gas circuló en dirección descendente a través del lecho de fotocatalizador y un espectrómetro de masas (Balzers, Thermostar GSD 301 01) se acopló a la salida del reactor, con el fin de seguir la evolución de la concentración de propeno con el tiempo a la salida del lecho. Los experimentos se repitieron al menos dos veces para comprobar la reproducibilidad.

3.3.1. Cálculo de la conversión

En el presente trabajo de Tesis Doctoral, la conversión de propeno se determinó a partir de la concentración inicial de propeno ($C_{\text{propeno inicial}}$), 100 ppmv, y la concentración final estacionaria $C_{\text{propeno estacionario}}$ a la salida del lecho de fotocatalizador cuando se enciende la luz UV, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{C_{\text{Propeno inicial}} - C_{\text{Propeno estacionario}}}{C_{\text{Propeno inicial}}} * 100 \quad (7)$$

A modo de ejemplo, la Figura 3 presenta un ejemplo de la información proporcionada por los experimentos de oxidación fotocatalítica de propeno a 100 ppmv empleando nanopartículas de TiO₂ como fotocatalizadores.

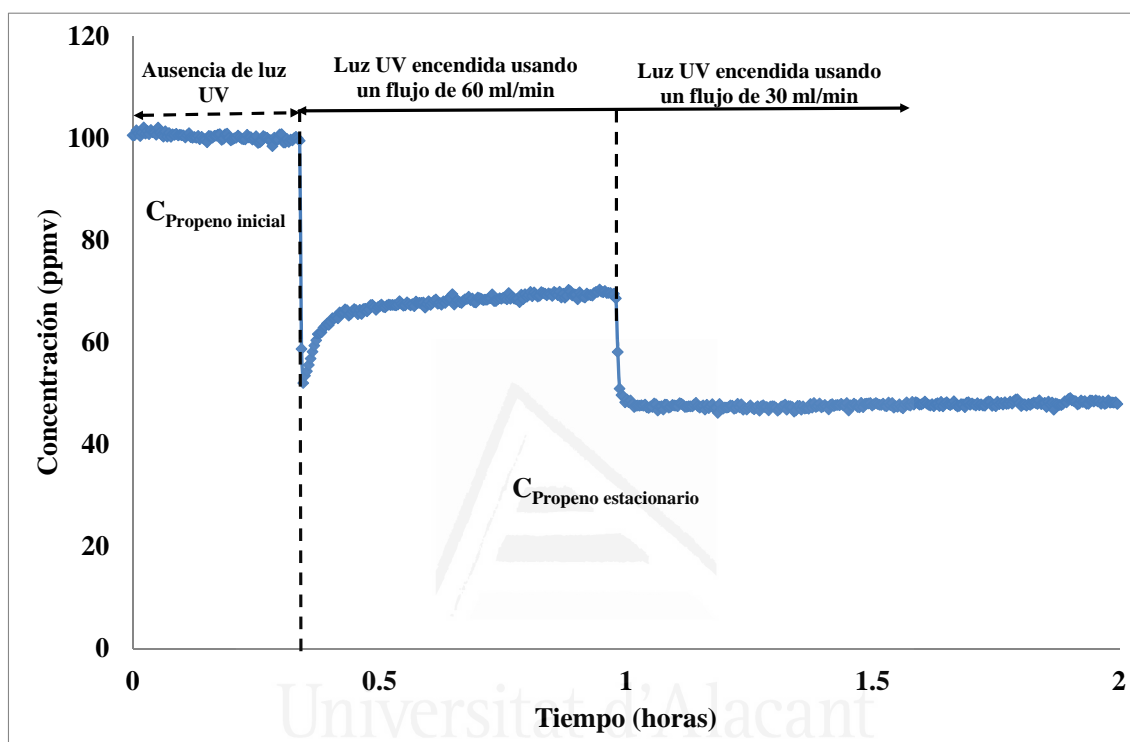


Figura 3. Oxidación fotocatalítica de propeno a 30 y 60 ml/min. $C_{\text{Propeno inicial}}$: concentración inicial, $C_{\text{Propeno estacionario}}$: concentración estacionaria.

En este estudio también se analizó el porcentaje de oxidación a CO₂ (mineralización) del propeno oxidado, utilizando para ello la espectroscopia de masas y usando para el calibrado una bala de CO₂ con una concentración de 300 ppmv. El análisis tanto del dióxido de carbono generado durante la oxidación de propeno como la ausencia de otros intermedios de oxidación pudo determinarse mediante esta técnica.

4. Referencias

- [1] M. Ettliger. Technical Bulletin Pigments, Degussa AG, Inorganic Chemical Products Division: Düsseldorf. 80 (1993) 1-26.
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders & porous solids: Principales, methodology and applications, Academic Press, London (1999).
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309-319.
- [4] M.M. Dubinin. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chemical Reviews 60 (1960) 235-241.
- [5] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thommes. Characterization of Porous solids and Powders: Surface area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [6] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratos. Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización, Colección Textos Universitarios, N° 20 (1993).
- [7] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. Chemistry and Physics of Carbon. A series of Advances. Volume 21, pp. 1-146. Marcel Dekker, Inc. New York. 1989.
- [8] O.P. Mahajan. CO₂ surface area of coals: The 25-year paradox. Carbon 29 (1991) 735-742.
- [9] G.A. Armenta, M.E. Patiño-Iglesias. Influencia del intercambio iónico de clinoptilolita natural en la cinética de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ a 20°C. Revista de la Sociedad Química de México 46 (2002) 324-329.
- [10] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, J.D. López-González. The controlled reaction of active carbon with air at 350°C II: Evolution of microporosity. Carbon 22 (1984) 123-130.
- [11] J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa. Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons. Langmuir 3 (1987) 76-81.
- [12] W.H. Bragg. X-Ray and Crystal Structure. Ed. Bell&Sons. London, P. 174. 1918.
- [13] H. Zhang, J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. Journal of physical chemistry B 104 (2000) 3481-3487.

- [14] R. Marassi, F. Nobili. Measurement methods. Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009) 758-68.
- [15] L. Reimer. Transmission electron microscopy. Segunda edición. Springer Verlag. London, 1989.
- [16] M.E. Brown. Introduction to thermal analysis. Techniques and Applications. Chapman and Hall. London 1988.
- [17] M. Faraldos, C. Goberna. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid, Biblioteca de Ciencias, CSIC, 2003.
- [18] D.A. Skoog, J.J. Leary. Análisis Instrumental. McGraw-Hill (1993).
- [19] S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard, J.P. Joly. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. Carbon 38 (2000) 1297-1308.
- [20] I.I. Salame, T.J. Bandoz. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. Journal of Colloid and Interface Science 240 (2001) 252-258.
- [21] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. Carbon 31 (1993) 895-902.
- [22] Q.-L Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita. DRIFT and TK/TPD analyses of surface oxygen complexes formed during carbon gasification. Energy & Fuel 8 (1994) 714-718.
- [23] H.P. Boehm. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In: Bottani and Tascón editors. Adsorption by Carbons (2008) 301-327.
- [24] B. Oregan, M. Gratzel. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature 353 (1991) 737-740.
- [25] G. Kortum. Reflectance Spectroscopy. Springer-Verlag. New York 1969.
- [26] P. Kubelka, F.J. Munk. New contributions to the optics of intensely light scattering materials. Part I. Journal of the Optical Society of America 38 (1948) 448-448.

**CAPÍTULO IV. PHOTOCATALYTIC
OXIDATION OF PROPENE IN GAS PHASE
AT LOW CONCENTRATION BY
OPTIMIZED TiO₂ NANOPARTICLES**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles

M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas*, A. Linares-Solano

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 October 2012
Received in revised form 10 January 2013
Accepted 21 January 2013
Available online 28 January 2013

Keywords:

Titanium dioxide
Sol-gel method
Photocatalyst
Propene

ABSTRACT

In the present study, nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) was prepared by sol-gel method at low temperature from titanium tetraisopropoxide (TTIP) and characterized by different techniques (gas adsorption, XRD, TEM and FTIR). Variables of the synthesis, such as the hydrolyzing agent (acetic acid or isopropanol) and calcination temperatures (300–800 °C), were analyzed to get uniform size TiO₂ nanoparticles. The effect that these two variables have on the structure of the resultant TiO₂ nanoparticles and on their photocatalytic activity is investigated. The photocatalytic activities of TiO₂ nanoparticles were evaluated for propene oxidation at low concentration (100 ppmv) under two different kinds of UV light (UV-A ~ 365 nm and UV-C ~ 257.7 nm) and compared with Degussa TiO₂ P-25, used as reference sample. The results show that both hydrolyzing agents allow to prepare TiO₂ nanoparticles and that the hydrolyzing agent influences the crystalline structure and its change with the thermal treatments. Interestingly, the prepared TiO₂ nanoparticles possess anatase phase with small crystalline size, high surface area and higher photocatalytic activity for propene oxidation than commercial TiO₂ (Degussa P-25) under UV-light. Curiously, these prepared TiO₂ nanoparticles are more active with the 365 nm source than with the 257.7 nm UV-light, which is a remarkable advantage from an application point of view. Additionally, the obtained results are particularly good when acetic acid is the hydrolyzing agent at both wavelengths used, possibly due to the high crystallinity, low anatase phase size and high surface oxygen groups' content in the nanoparticles prepared with it, in comparison to those prepared using isopropanol.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In order to obey the different regulations that governments of many countries have issued to protect our atmosphere, a large number of effluent gas cleaning processes have been developed. Most of them make use of classical catalyst materials, like metals or metal oxides, which become catalytically active only at high temperatures. From an economical point of view, the use of this type of catalysts is less profitable in situations where the concentration of the hazardous components in the gas stream is only of some hundreds of ppm and the temperature of the gas is near room temperature. Since under these conditions autothermic operation is not possible, an external heat source is needed to heat the effluent gas stream to reaction temperature [1]. One way to avoid this disadvantage is the use of heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) in presence of UV or near-UV illumination. In this way, PCO is considered to be a promising technology to decompose at ambient temperature some organic compounds, rendering non-toxic

products (e.g. H₂O and CO₂) and, in some cases, simple mineral acids [2,3].

Thus, a wide variety of volatile organic compounds (VOCs) such as alkanes [4–6], alkenes [6,7], aromatics [8,9], oxygenates [9] and trichloroethylene [10] have been successfully oxidized at ambient conditions over TiO₂ under UV or near-UV radiation using air or oxygen as oxidants. Among the different VOCs, propene is considered a highly polluting molecule because of its high POCP (photochemical ozone creativity potential) [11,12]. Moreover, propene is one of the major sources of indoor air pollution due to it is one of the principal components of tobacco smoke, together with other alkenes [13]. Surprisingly, few results have been reported about the photocatalytic oxidation of propene over TiO₂ catalysts [14], reason why our research has been dealing with it for some time [15–19].

Among various oxide semiconductor photocatalysts, titania (TiO₂) has proved to be the most suitable one for several reasons: biological and chemical inertness, strong oxidizing power, low cost, and long-term stability against photocorrosion and chemical corrosion [20,21].

Most studies have shown that photocatalytic activity of titanium dioxide is strongly dependent on several parameters such as the UV-source and TiO₂ phase structure (anatase, rutile and brookite, a

* Corresponding author. Tel.: +34 965909350; fax: +34 965903454.
E-mail address: mlillo@ua.es (M.A. Lillo-Ródenas).

minoritary product of most synthesis [22]). However, controversial results have been reported in the literature regarding their influence.

In relation to the importance of the UV-light, it should be recalled that PCO with TiO₂ requires the use of ultraviolet light to initiate the catalytic reactions; this energy input creates an electronic destabilization of the catalyst which, for example, is in the order of 3.2 eV for the anatase phase [23,24]. Thus, UV-light can be classified according to the wavelength of its main emission band in three groups; UV-light A (365 nm), B (312 nm) and C (250 nm) [25]. A nice example showing the importance of the type of UV-light used when studying the degradation of a dye in presence of TiO₂ under the three types of UV-lights can be found in the literature [26].

In relation to the dependence of the photocatalyst performance of TiO₂ with its crystal composition there are also controversial results [27,28]. Most authors state that anatase works better than rutile [29–31], others found better photocatalytic activity for rutile [32,33] and some detected synergistic effects in the photocatalytic activity for anatase–rutile mixed phases [34,35]. Additionally, other TiO₂ features influence its photocatalytic activity, such as crystal size [36,37] and surface structure [38,39] (like surface hydroxyl groups, oxygen vacancies, etc.).

In relation to all these results, it is desirable to prepare TiO₂ materials with good crystallinity, small grain size and high specific surface area to improve photocatalytic activity. For this purpose, many processes are available, such as ultrasonic irradiation [40], hydrothermal synthesis [41], solvothermal method [42], precipitation method [43] or thermal decomposition of alkoxides [44]. Among the preparation methods, sol–gel has been the most widely employed to prepare TiO₂ nanoparticles because of its simplicity and low equipment requirement [45,46]. However, such method renders amorphous TiO₂ with low photocatalytic activity [45]. Hence, generally it needs to be calcined to form a crystalline material (containing anatase and/or rutile) [47]. The high temperatures required for calcination seriously affect the particle size and surface structure and can result in collapse of the mesoporous structure and low photocatalytic activity [48].

The present work deals with the preparation, by sol–gel method at low temperature (100 °C), of nanocrystalline TiO₂ with anatase phase and high surface area using titanium tetraisopropoxide as the titanium precursor. The influence that the hydrolyzing agent and the thermal treatment have on the physico-chemical properties of TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity has been studied. Gas phase oxidation of propene at room temperature and at low concentration (100 ppmv) under two UV-light sources has been selected to analyze the effect of this parameter on the photocatalytic activities.

2. Experimental

2.1. Materials

Titanium(IV) isopropoxide (TTIP, 97%), glacial acetic acid (AA, 99%) and isopropanol (IP, 99.5%) were purchased from Sigma–Aldrich and used as such without further purification. Distilled water was used throughout the experimental.

2.2. Preparation of titanium dioxide powders

Nanosized TiO₂ particles were prepared using sol–gel method. A typical synthesis procedure is as follows: titanium(IV) isopropoxide, glacial acetic acid or isopropanol and distilled water were maintained in a molar ratio 1:10:350. Titanium(IV) isopropoxide was hydrolyzed using glacial acetic acid or isopropanol at 0 °C.

Distilled water was added drop wise to the solution under vigorous stirring for 1 h. Subsequently, the solution was ultrasonicated for 30 min and continued the stirring for further 5 h until a clear solution of TiO₂ nanocrystals was formed. After this period, the solution was placed in an oven at a temperature of 70 °C, maintained for a period of 12 h for aging process. The gel was then dried at 100 °C and, subsequently, the catalyst was crushed into fine powder [49]. Some of these samples, referred to as “without thermal treatment samples”, have been calcined in a muffle furnace at different temperatures, from 300 to 800 °C, at heating rate of 10 °C/min, maintaining this temperature for 5 h to examine the effect of thermal treatment temperature.

The following nomenclature has been used for the samples prepared with acetic acid (TiO₂-AA) or isopropanol (TiO₂-IP). After this, the nomenclature includes the temperatures for thermal treatment, where WT means without treatment, or there is a number that indicates the calcination temperature in °C (i.e. TiO₂-AA-300 has been prepared by acetic acid using 300 °C as thermal treatment temperature).

2.3. Characterization of TiO₂

The crystal phase composition and crystallinity of the obtained TiO₂ nanoparticles was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis using a SEIFERT 2002 equipment. Cu K α (1.54 Å) radiation was used. The scanning velocity was 2°/min, and diffraction patterns were recorded in the angular 2 θ range of 6–80°. The crystalline size was estimated by applying the Scherrer's equation [50] using the full width at half-maximum (FWHM) data of the major diffraction peak and a *K* factor of 0.93:

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where *B* is the crystalline size (nm); *K* is the constant whose value is 0.93; λ is the wavelength for the radiation source used, which is 1.54056 Å for Cu K α ; β is the full width at half maximum intensity (FWHM) (radians) and θ is the Bragg angle at the position of the peak maximum.

The content of anatase was also calculated applying Spurr–Myers equation, as shown in Eq. (2) [51]:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26I_R/I_A} \quad (2)$$

$$W_R(\%) + W_A(\%) = 100 \quad (3)$$

where *W_A* is the weight fraction of anatase in the mixture; *W_R* is the weight fraction of rutile in the mixture; *I_R* is the intensity of the diffraction peak of rutile and *I_A* is the intensity of the diffraction peak of anatase.

The specific BET surface area (*S_{BET}*) and total micropore volume (*V_{N₂}*) were determined by applying the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, and the Dubinin–Raduskevich equation to the N₂ adsorption data at –196 °C, respectively, using an Autosorb-6B apparatus from Quantachrome [52]. The volume of narrow micropores (*V_{CO₂}*) was determined by application of the Dubinin–Radushkevich equation to the CO₂ adsorption data at 0 °C [53], measured using an Autosorb-6B apparatus from Quantachrome. All the samples were degassed at 250 °C for 4 h prior to adsorption experiments. Pore volume and average pore size were determined by nitrogen adsorption volume at a relative pressure of 0.99.

Pore size distributions for all the samples were obtained applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) formula to the N₂ desorption branch data from the adsorption isotherms at –196 °C, using the software provided by Quantachrome.

Table 1
Textural properties of TiO₂-AA nanoparticles prepared by sol–gel method after different thermal treatment temperatures.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{N₂} (cm ³ /g)	V _{CO₂} (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)
TiO ₂ -AA-WT	271	0.10	0.06	0.30	4.44
TiO ₂ -AA-300	154	0.06	0.04	0.28	6.90
TiO ₂ -AA-400	95	0.04	0.03	0.17	7.12
TiO ₂ -AA-500	24	0.01	0.005	0.06	10.69
TiO ₂ -AA-600	2	0.001	–	0.01	39.32
TiO ₂ -AA-700	3	0.001	–	0.01	20.23
TiO ₂ -AA-800	2	0.001	–	0.01	25.66
TiO ₂ -P25	55	0.02	0.01	0.18	7.57

The morphology of TiO₂ nanoparticles was observed by transmission electron microscopy (TEM) using INCA Energy TEM100 equipment from Oxford Instruments.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra of TiO₂-nanoparticles were recorded in the wavenumber range from 400 to 4000 cm⁻¹ using ATI Mattson Infinity Spectrometer. All the FTIR spectra of TiO₂ nanoparticles were collected in transmission mode.

3. Photocatalytic activities

The photocatalytic performance of the different materials was studied using an experimental system designed in our laboratory. The system consists of a vertical quartz reactor where the photocatalyst bed is placed on quartz wool. The reactor is 50 mm height, its diameter is 20 mm and the quartz wool support height is around 10 mm. A UV lamp is placed parallel to the quartz reactor, at a distance around 1 cm. The UV lamp radiation peak appears at 257.7 nm (UV-C) and 365 nm (UV-A), respectively. The commercial references of these lamps are TUV 8W FAM and TL 8W/05 FAM, both from Philips. Their emission powers are 2.1 and 1 W, respectively, as indicated by the manufacturer. Finally, the couple quartz reactor-lamp is surrounded by a cylinder covered by tinfoil. A scheme of this system is detailed elsewhere [15].

The weight of photocatalyst used in these experiments was 0.11 g for all the samples. The photocatalysts were used for the oxidation of propene at 100 ppmv in air at room temperature, 25 °C. The calibrated gas cylinder was supplied by Carbueros Metálicos, S.A. Different flow rates of the VOC stream, 30 and 60 ml/min (STP), were tested. These flow rates were controlled by mass flow controllers.

The VOC stream passed through the photocatalyst bed and, afterwards, to a mass spectrometer (Balzers, Thermostar GSD 301 01). After suitable calibrations, the mass spectrometer permits to follow the evolution of the concentration of propene in the outlet gas with time. VOC conversion was calculated using the flowing expression:

$$\text{Propene conversion (\%)} = \frac{C_{\text{initial C3H6}} - C_{\text{stationary C3H6}}}{C_{\text{initial C3H6}}} \times 100 \quad (4)$$

where C_{initial C3H6} is the initial propene concentration, 100 ppmv and C_{stationary C3H6} is the stationary propene concentration in the photocatalyst bed outlet gas when the UV light is switched-on.

Table 2
Textural properties of TiO₂-IP nanoparticles prepared by sol–gel method after different thermal treatment temperatures.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{N₂} (cm ³ /g)	V _{CO₂} (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore size (nm)
TiO ₂ -IP-WT	256	0.1	0.05	0.32	5.08
TiO ₂ -IP-300	147	0.06	0.03	0.29	7.93
TiO ₂ -IP-400	90	0.03	0.02	0.22	9.62
TiO ₂ -IP-500	28	0.01	0.006	0.12	15.16
TiO ₂ -IP-600	2	0.001	–	0.01	24.87
TiO ₂ -IP-700	–	–	–	0.01	19.35
TiO ₂ -IP-800	–	–	–	0.01	22.62

The amount of CO₂ after the oxidation was quantified by mass spectrometry, using a calibrated CO₂-cylinder with a concentration of 300 ppmv.

Additionally, photolysis tests were performed in the same experimental conditions as the catalytic tests but in absence of the TiO₂ photocatalysts, and no photolysis was detected.

4. Results and discussion

In the following section, the characterization of the TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity for propene oxidation at low concentration is discussed.

4.1. Porosity characterization

The TiO₂ nanoparticles prepared in this work were characterized in terms of porosity. Tables 1 and 2 summarize the textural characteristics of the TiO₂ nanoparticles prepared using acetic acid (TiO₂-AA) or isopropanol (TiO₂-IP), respectively. From them, the effect of calcination temperature on the physical properties of the samples can be analyzed. Increasing the calcination temperature, the specific surface area and the micropore volume drastically and steadily decrease for the two series. Thus, samples TiO₂-AA and TiO₂-IP, that have only been submitted to a drying process at 100 °C, show very large S_{BET} values (271 and 256 m²/g, respectively), whereas the 800 °C heat treatment reduces their surface area to only 2 m²/g. Contrarily, with the heat treatment temperature the low mean pore sizes of the untreated samples (4.44 nm and 5.08 nm for TiO₂-AA-WT and TiO₂-IP-WT, respectively) considerably increase (to 25.66 nm and 22.62 nm for TiO₂-AA-800 and TiO₂-IP-800, respectively) due to the growing of the particle sizes.

4.2. XRD analysis

The XRD has been used to investigate the changes of phase structures in the TiO₂ samples. Calcination is a common treatment that can be used to improve the crystallinity of TiO₂ powders. When the powders are calcined at high temperatures, the transformations such as amorphous to anatase and anatase to rutile occur. The amorphous–anatase transformation is complete in the temperature range from 300 to 400 °C [54], whereas the anatase–rutile transformation has been reported to occur in different temperature

Table 3
Crystalline size and phase composition of TiO₂-AA samples.

Sample	Phase composition	Anatase by XRD (%)	Rutile by XRD (%)	Crystalline size of anatase (nm) ^a	Crystalline size of rutile (nm) ^a
TiO ₂ -AA-WT	A	100	–	7	–
TiO ₂ -AA-300	A	100	–	10	–
TiO ₂ -AA-400	A	100	–	12	–
TiO ₂ -AA-500	A	100	–	21	–
TiO ₂ -AA-600	A-R	75	25	32	35
TiO ₂ -AA-700	A-R	8	92	44	42
TiO ₂ -AA-800	R	–	100	–	43
TiO ₂ -P25	A-R	70	30	20	31

^a Estimated from XRD peak.

ranges, from 600 to 1100 °C [55], depending on the preparation conditions.

The crystalline sizes and composition phases of the TiO₂ nanoparticles assessed from XRD data are listed in Tables 3 and 4. The percentage of anatase and rutile in the TiO₂ samples studied was determined by using the relative intensity of the maximum intensity peaks for anatase and rutile in the XRD patterns.

These tables show that with the increase in calcination temperature, there is an increase in the anatase crystalline size. The slow growth of anatase crystalline size at 600 °C in TiO₂-AA-600 is attributed to the mixed phase, since this TiO₂ sample calcined at 600 °C is composed of 75% anatase and 25% rutile. With further increasing the calcination temperature, the pattern corresponds to a complete TiO₂ rutile structure, indicating complete phase transformation from anatase to rutile at 800 °C.

As expected, an increase in the calcination temperature results in an increase in the crystallinity. The mean anatase crystalline sizes calculated from the XRD patterns were found to increase from 7 to 32 nm, when the calcination temperature increases up to 600 °C in samples prepared with acetic acid. When isopropanol is used, anatase crystalline sizes range from 6 to 26 nm, for calcination temperatures up to 500 °C.

The effect of calcination temperatures on the composition of anatase and rutile in the nanoparticles of TiO₂-AA and TiO₂-IP is shown in Tables 3 and 4. From them, it can clearly be seen that nucleation and growth of rutile phase initiates at a temperature below 600 °C in TiO₂-AA and a little lower, below 500 °C, in the TiO₂-IP sample. Additionally, the anatase phase is maintained until 700 °C in the sample TiO₂-AA (Table 3), whereas it becomes 100% rutile from 600 °C in TiO₂-IP samples (Table 4). Therefore, the hydrolysis agent influences the crystalline structure and the temperatures at which phase changes occur.

Furthermore, the rutile crystalline size in TiO₂-AA is 35 nm at 600 °C, while it slightly increases to 43 nm when the temperature goes to 800 °C. At this temperature, anatase phase has been totally eliminated and there are only large rutile crystals in the sample.

The choice of catalysts is important to stabilize the anatase phase or to obtain rutile at lower temperatures. Indeed, without changing other preparation parameters, the pure rutile phase is obtained at high temperature (~800 °C) when using acetic acid.

It is difficult to establish the reasons for the differences in anatase–rutile crystallite phase transformation in the treated

samples TiO₂-AA and TiO₂-IP. One possible explanation for the higher anatase–rutile transition temperatures when using acetic acid, related with results previously published in the literature by other research teams, would be based on pH differences and on the ability of some of the acetic acid molecules to coordinate to the titania network to produce defects or impurities with different ionic mobility [56]. Acetic acid coordination depends on the degree of cross-linking of the gel structure (that also depends on pH, since it determines the degree of hydrolysis attainable before polymerization, determining the degree of cross-linking of the network) and all this affects the formation of the rutile phase [56].

4.3. Transmission electron microscopy characterization

The morphology of the untreated TiO₂ nanoparticles synthesized by the sol–gel method with different hydrolysis agents is shown in Fig. 1. As shown in the TEM images, the samples consist of the aggregation of nanoparticles. Their mean crystalline sizes are small; around 7 nm for TiO₂-AA (Fig. 1a) and 6 nm for TiO₂-IP (Fig. 1b).

Comparison between Fig. 1a and b show that TiO₂-AA-WT nanoparticles are more crystalline than TiO₂-IP-WT nanoparticles, according to what was also observed from the XRD patterns.

Fig. 2 shows TEM images of TiO₂ nanoparticles treated at different calcination temperatures. It can be seen that the increase in calcination temperatures leads to an increase in the crystalline size of nanoparticles, together with their agglomeration, especially above 500 °C, in agreement with what it was concluded from previous studies [57]. This agglomeration is particularly drastic for temperatures above 500 °C.

4.4. FTIR

Fig. 3a and b show the Fourier transformed infrared (FTIR) spectra of TiO₂ after calcination at different temperatures and Fig. 3c, for comparison purposes, presents the FTIR spectra of untreated TiO₂-AA, TiO₂-IP and Degussa P25.

The broadband peak around 3350–3450 cm⁻¹ is attributed to the O–H stretching of physisorbed water on the TiO₂ surfaces [58]. The two strong bands near 2300 cm⁻¹, appearing in the TiO₂-AA samples calcined from 400 to 800 °C, are derived from bidentate carbonate and bicarbonate species [59]. The relatively sharp band

Table 4
Crystalline size and phase composition of TiO₂-IP samples.

Sample	Phase composition	Anatase by XRD (%)	Rutile by XRD (%)	Crystalline size of anatase (nm) ^a	Crystalline size of rutile (nm) ^a
TiO ₂ -IP-WT	A	100	–	6	–
TiO ₂ -IP-300	A	100	–	8	–
TiO ₂ -IP-400	A	100	–	11	–
TiO ₂ -IP-500	A-R	71	29	26	40
TiO ₂ -IP-600	R	–	100	–	43
TiO ₂ -IP-700	R	–	100	–	45
TiO ₂ -IP-800	R	–	100	–	47

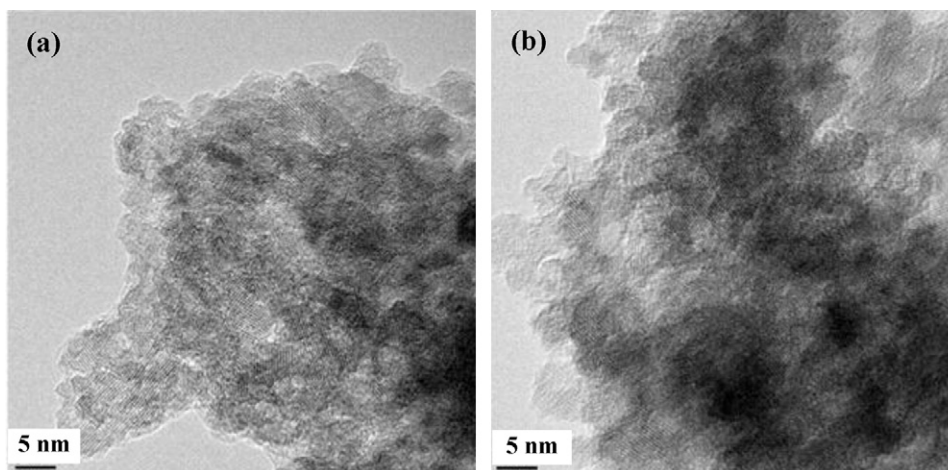


Fig. 1. TEM images of untreated TiO₂ nanoparticles: (a) TiO₂-AA-WT, (b) TiO₂-IP-WT.

at 1637 cm⁻¹ corresponds to the O–H bending modes of water molecules [58]. It can be observed (Fig. 3a and b) that there is a significant reduction in the absorbance intensity of these superficial hydroxyl groups with the increase in the calcination temperature, especially above 500–600 °C. At a first glance such loss of surface hydroxyl groups with the temperature treatment could be negative from a photocatalytic point of view [60]. Two weak bands at 1530 cm⁻¹ and 1420 cm⁻¹, appearing in the untreated TiO₂ and the treated samples from 400 to 600 °C, are derived from bidentate (chelating or bridging) acetate ligands [59]. The absorption at 1384 cm⁻¹ can be assigned to the stretching vibration of –CH₃ groups [58] and the strong absorption observed below 850 cm⁻¹ is attributed to lattice vibrations of TiO₂ [58].

The above FTIR spectra clearly show the presence of hydroxyl groups, especially for the untreated samples (TiO₂-AA-WT and TiO₂-IP-WT) and their comparison with the reference material (TiO₂-P25) shows that TiO₂-AA-WT contains the largest amount of hydroxyl groups, what makes it a potential interesting photocatalyst.

5. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles

The present section focuses on the results of ambient temperature gas phase propene oxidation with air at low concentration (100 ppmv) in presence of all the different TiO₂ nanoparticles prepared in this work. Additionally, TiO₂-P25 has been used as reference material. Two UV-light sources with maxima wavelengths at 257.7 and 365 nm are analyzed. The 365 nm source was selected to analyze the possibility of using solar light for the photocatalytic oxidation.

5.1. Propene oxidation using a UV-lamp of 257.7 nm

The experiments consisted on first passing the propene stream through the photocatalyst bed until propene concentration in the outlet stream equaled the inlet concentration. Once this occurred, the UV-light was switched on and the decrease in propene concentration in the outlet stream was followed with time, performing at least 3 h tests once the UV-light was switched on. From this type of curves, propene conversion was determined.

Fig. 4 plots the conversion of propene for all the samples prepared using different calcination temperatures obtained with the 257.7 nm UV-lamp at two flow rates (30 and 60 ml/min). It must be remarked that these conversions keep constant for at least 3 h, the holding times used in each catalytic test.

From Fig. 4a and b it can be seen that the calcination temperatures have a significant influence on the photocatalytic activity of the TiO₂-AA and TiO₂-IP nanoparticles for propene oxidation. Thus, in general it can be observed that with the increase in the calcination temperature the activity of TiO₂ nanoparticles decreases significantly.

Focusing on Fig. 4a it can be stated that sample TiO₂-AA-WT is the most active amongst the different samples prepared using AA as hydrolyzing agent. This result can be understood considering the high surface area of this sample, 271 m²/g, its small primary crystal size, 7.0 nm, and its surface oxygen chemistry. Samples consisting mostly of anatase and treated at temperatures above 300 °C (with lower surface areas and larger crystalline sizes) present a decrease in their photocatalytic activity, according to results previously published [61]. TiO₂-AA-600, which is a mixture of both phases, shows lower photocatalytic activity than TiO₂-AA-WT. This is an important result considering that some previous studies have reported the highest activities for photocatalysts based on the mixture anatase–rutile [62,63]. The fact that TiO₂-AA-600 presents lower photoactivity than, for example, TiO₂-AA-WT can be explained considering that the final activity of the catalysts can be considered as the result of two contributions with opposite effects: on one way the activity itself and, on the other hand, the electron–holes recombination, which is undesirable from a photocatalytic point of view. Thus, although the presence of a mixed phase anatase–rutile leads to a decrease in the electron–holes recombination rate [63], to achieve anatase–rutile mixed-phase material a heat-treatment is required. However, the heat treatment increases the crystalline size and reduces the surface area and the surface oxygen groups' content, and hence produces a decrease in the activity of the materials [64]. In relation to the surface oxygen groups' content, it can be remarked that Fig. 3a has shown a drastic decrease in the –OH groups band for temperatures above 400 °C, which is negative for the activity of these materials.

Thus, in general, the photocatalytic activity of synthesized titania samples decrease with increasing calcination temperatures from 300 to 800 °C, especially when acetic acid is the hydrolyzing agent. It must be recalled that not only the decrease in surface area, pore volume and surface hydroxyl groups and the increase in crystalline size must be considered to understand the decrease in activity. Also, the crystalline phase transformation must be emphasized [65]. The conversions of anatase to rutile, together with the crystalline size enlargement, are negative factors from a photocatalytic point of view [65]. It must be remembered that rutile shows poorer photocatalytic activity than anatase in previously published studies [29–31,65].

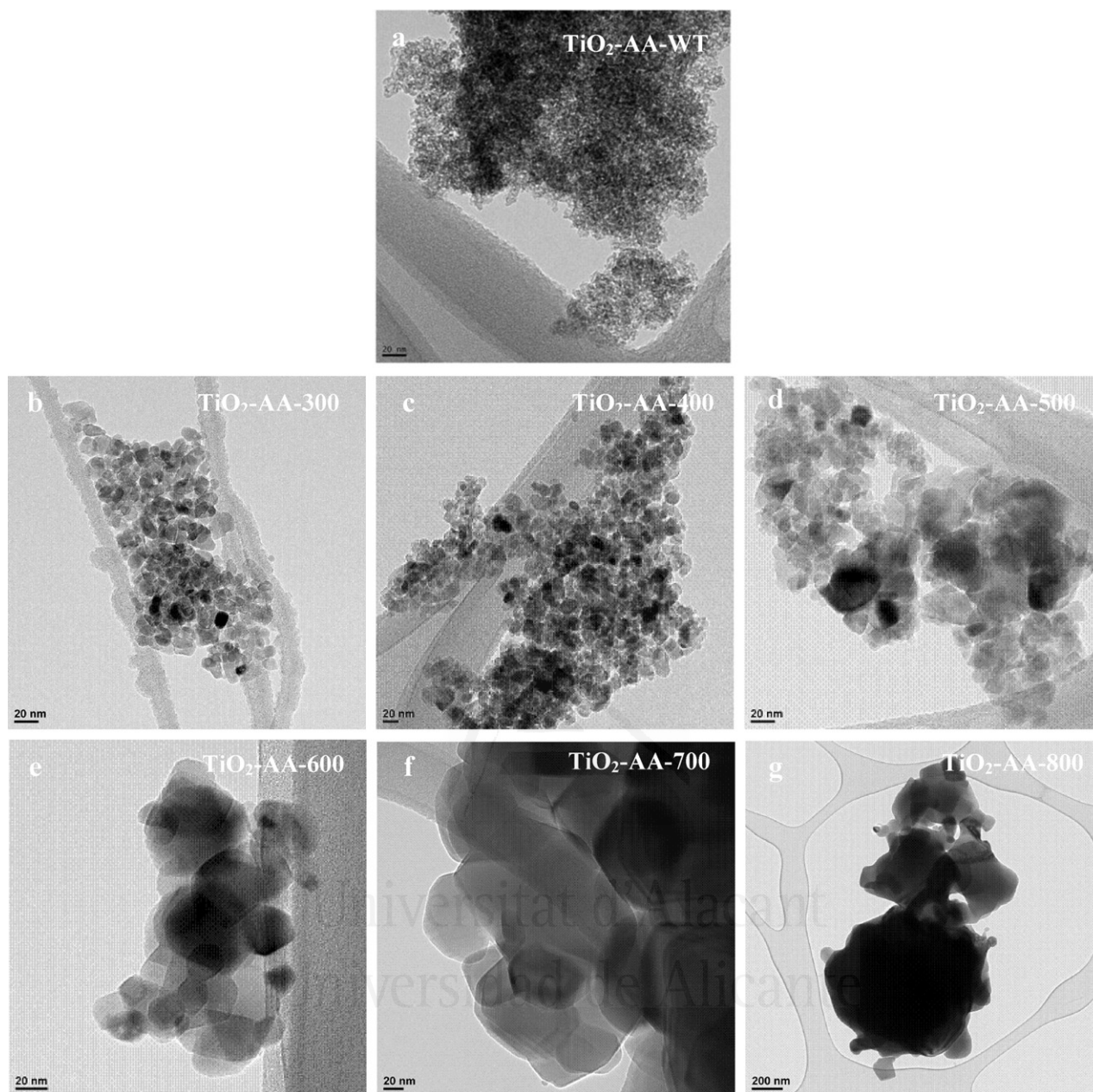


Fig. 2. TEM images of calcined TiO_2 -AA nanoparticles at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C; (e) 600 °C; (f) 700 °C and (g) 800 °C.

Focusing on the samples prepared with IP as hydrolyzing agents, Fig. 4b shows that the activities for TiO_2 -IP-300 and TiO_2 -IP-400 are larger than for TiO_2 -IP-WT. These results can be understood considering that isopropanol induces a poor crystallinity in the as-prepared sample TiO_2 -IP-WT, as it has been confirmed by XRD in a previous section. It is well-known that crystallinity is another important factor affecting the photocatalytic activity, since the amorphous solids present negligible activity in comparison to crystalline ones [64,66]. Samples prepared with IP at temperature above 300 °C show a small decrease in surface area and a somewhat small increase in their anatase crystalline size which, in principle, would be negative for their activity. However, the thermal treatment leads to an increase in the crystallinity of these samples, responsible for the fact that treated samples TiO_2 -IP-300, TiO_2 -IP-400 and even TiO_2 -IP-500 show larger activities than TiO_2 -IP-WT.

In the case of the IP series, as it occurred with AA, the presence of mixed phases anatase–rutile in the photocatalysts is not an advantage in comparison with 100% anatase from a photocatalytic point of view. This is a remarkable result, in agreement with what was concluded when using AA as hydrolyzing agent, and emphasizes the need of large surface area photocatalysts with small anatase crystalline sizes, and also large surface oxygen groups' contents.

Comparison between the photocatalytic activities of the samples prepared with both hydrolyzing agents shows that the samples prepared with AA present, in general, larger activities than those prepared with IP. These large differences between both hydrolyzing agents cannot be explained neither considering porosities of both series of samples (see Tables 1 and 2) nor crystalline sizes and phase compositions (see Tables 3 and 4). Their main differences between these two sets of samples can be attributed to their chemical composition, especially in their surface oxygen chemistry

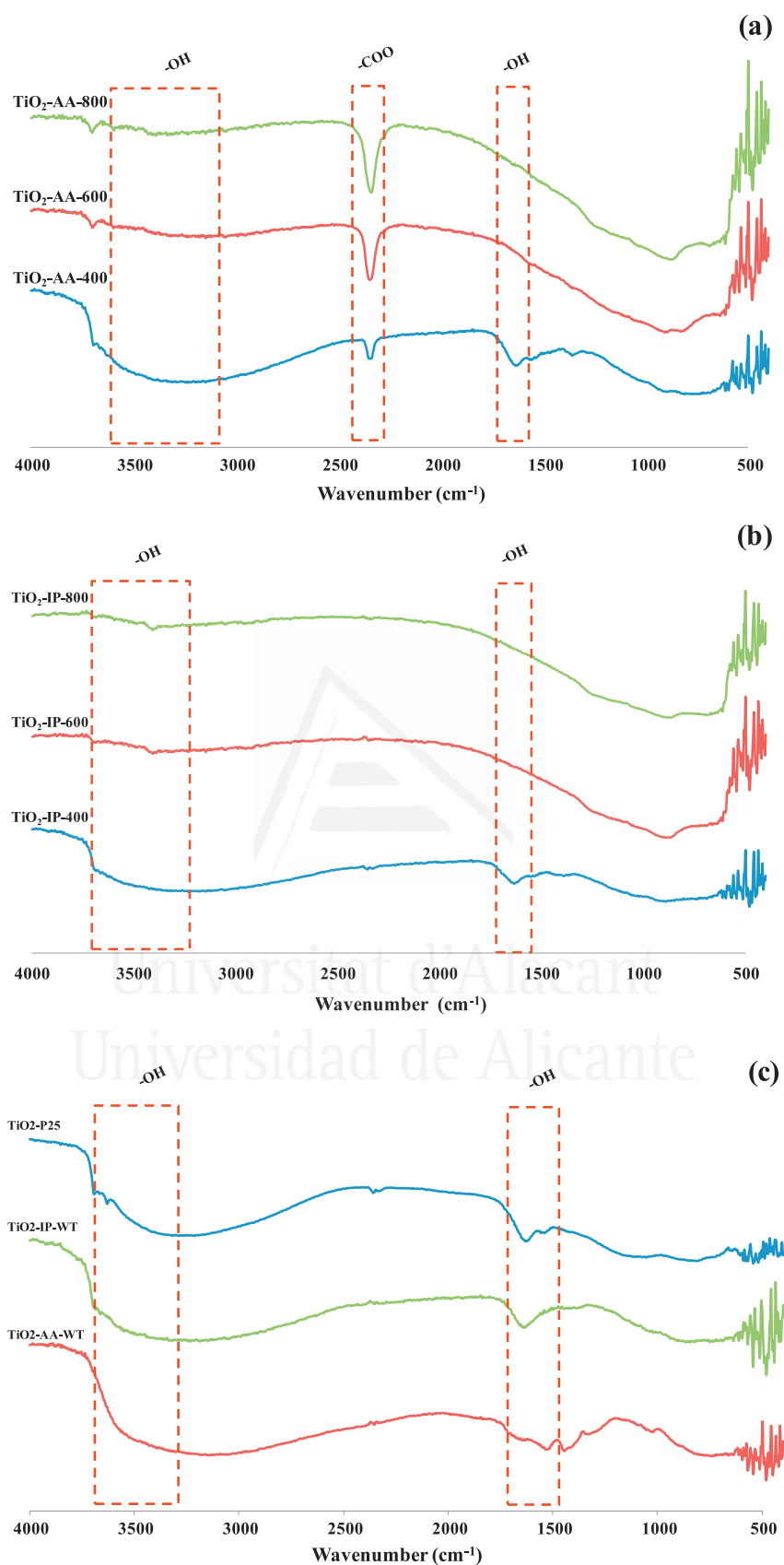


Fig. 3. FTIR spectra of (a) calcined TiO₂-AA nanoparticles; (b) calcined TiO₂-IP nanoparticles and (c) TiO₂ nanoparticles without thermal treatment and Degussa P25.

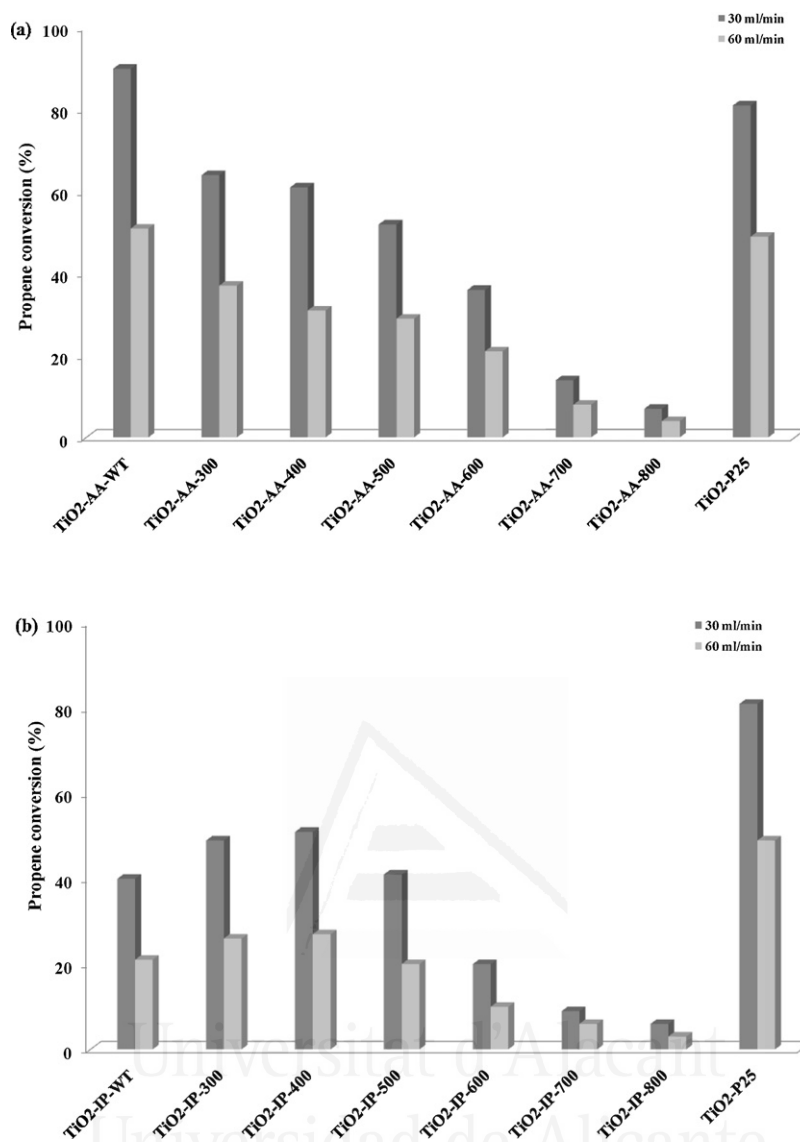


Fig. 4. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using (a) TiO₂-AA and (b) TiO₂-IP-nanoparticles with the 257.7 nm UV-lamp.

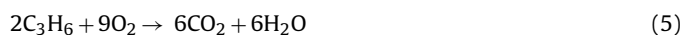
(see Fig. 3a and b), aspect that many papers have claimed to be important [67,68], but whose effect has not been totally clarified yet.

Activity of reference material Degussa TiO₂-P25 was also measured and compared with the different TiO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method. As it can be seen, the photocatalytic activity of TiO₂-P25 is slightly higher than any of the calcined TiO₂-IP and TiO₂-AA samples, despite the fact that many of the calcined samples present larger surface areas and lower crystalline sizes than P25. Interestingly, the activity of TiO₂-AA-WT under this UV light radiation (UV-C ~ 257.7 nm) is larger than that of P25, which can be attributed to several factors: higher specific surface area, pure and good anatase phase, higher pore volume and larger surface oxygen groups' content. Considering the fact that many of the prepared materials present larger surface area and smaller anatase size than P25, but show lower activity than P25, and the differences between FTIR spectra of TiO₂-AA-WT and Degussa TiO₂-P25 (see Fig. 3c) make us consider that surface oxygen chemistry of TiO₂-AA-WT is responsible of its large activity, which confirms that the surface chemistry of the TiO₂-based photocatalysts plays a very important role. The reason might be that the surface adsorbed water and hydroxyl groups will react with photoexcited holes on

the catalyst surface and produce hydroxyl radicals, which are powerful oxidants in the degradation of organic compounds [68].

The results presented let us conclude that the use of acetic acid as hydrolyzing agents is very interesting from the point of view of the final catalytic activity of the prepared nanoparticles since it leads to a highly crystalline material without the need of a calcination treatments, that shows very good catalytic activity. Additionally, it appears that those photocatalysts consisting on anatase phase are more photoactive than those with TiO₂ predominantly on anatase phase but with a small fraction of rutile (<30%).

In these experiments, CO₂ quantification data have shown that at the two different propene flow rates total mineralization of the oxidized propene takes place, according to the following reaction:



5.2. Propene oxidation using a UV-lamp of 365 nm

As stated before, the use of wavelengths in the range of the solar radiation is of great interest in photocatalysis since it would permit to avoid the use of artificial light for the oxidation of pollutants. In this sense, the present section analyses the use of UV with

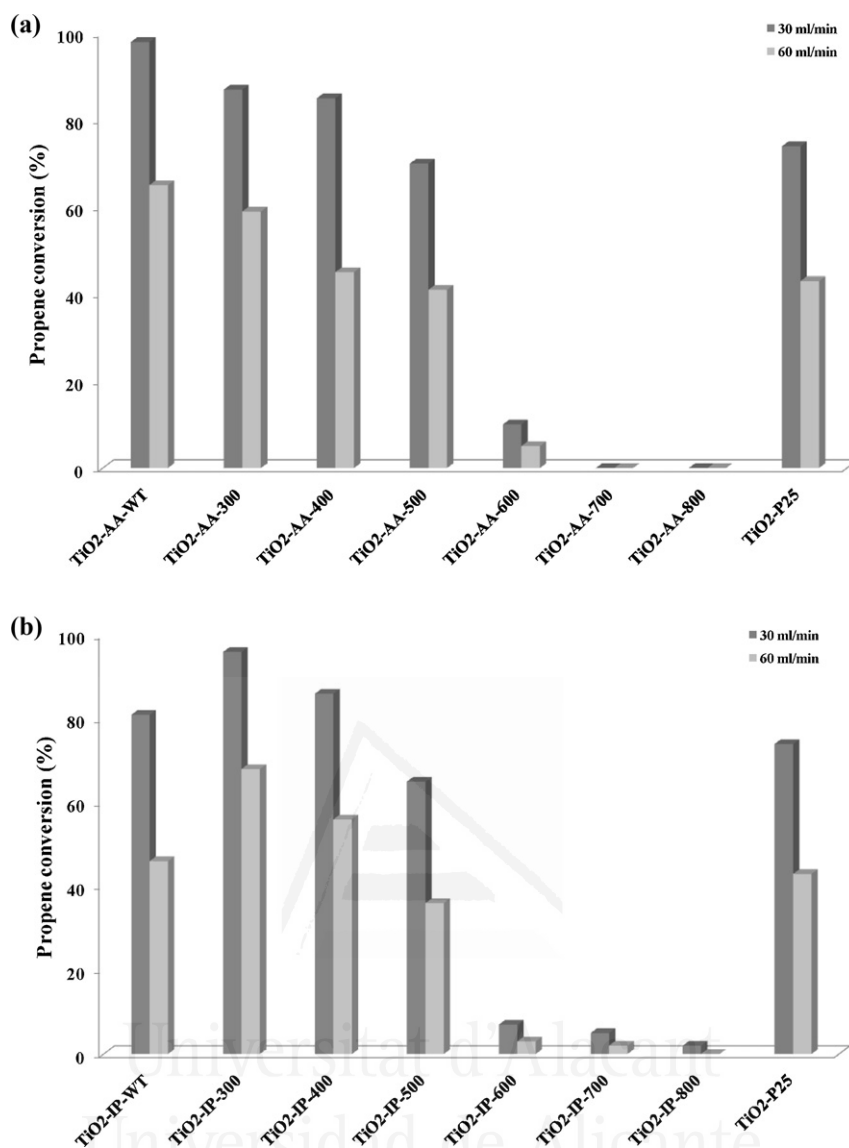


Fig. 5. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using TiO₂-AA and TiO₂-IP nanoparticles and the 365 nm UV-lamp.

maximum radiation peak at 365 nm and compares these results with those previously reported for UV-light with a maximum peak at 257.7 nm.

Fig. 5 summarizes propene conversions for the 365 nm peak UV-lamp. Let us remember that these conversions keep constant for at least 3 h, which are the holding times used in each catalytic test.

These results show that, as it occurred before, a wide variety of results are shown depending on the selected photocatalyst, and several conclusions can be obtained from these figures and from their comparison with the results in Fig. 4.

Curiously and interestingly, the first and most important conclusion is that a higher oxidation activity for propene is observed when replacing the 257.7 nm by the 365 nm lamp for all TiO₂ nanoparticles prepared, independently of the hydrolyzing agent used. Thus, as an example, an increase in propene oxidation at 60 ml/min flow rate from 64% to 87% is observed in TiO₂-AA-300 and from 49% to 96% is observed in TiO₂-IP-300. This seems to indicate that the use of solar light for low concentration propene oxidation would be more efficient for all the samples studied.

Another important conclusion is that some samples prepared with AA as hydrolyzing agent show again larger activities than

those prepared with IP (i.e. compare TiO₂-AA-WT and TiO₂-IP-WT). The differences between these two samples can be explained taking into account the surface chemistry of these samples, shown in the FTIR spectra. However, for other conditions, IP leads to more active materials than AA (i.e. compare TiO₂-AA-300 and TiO₂-IP-300).

In these experimental conditions it can also be observed that the TiO₂-IP sample calcined at 300 °C is more active than TiO₂-IP-WT, due to the increase in crystallinity after the thermal treatment, in agreement with what was observed when using the 257.7 nm source.

CO₂ quantification data have also shown that with this UV light and at the two different propene flow rates, total mineralization of the oxidized propene takes place, according to reaction (5).

In general, with this type of UV source many materials, such as TiO₂-AA-WT, TiO₂-AA-300, TiO₂-IP-300 and TiO₂-IP-400, show very good propene conversions, what highlights the suitability of the preparation method used and the conditions selected for this application.

Also it appears that the photocatalysts consisting on anatase phase are more photoactive than those with TiO₂ predominantly on anatase phase having a small fraction of rutile (<30%). It is observed

again a strong decrease in photocatalytic activity in the samples consisting of rutile, in agreement with previously published results [69].

In the present study, a UVC lamp and UVA lamp were used to compare the effect of two different light sources. The maximum wavelength of the UVC lamp appears at 257.7 nm (emission power 2.1 W), and that of the UVA lamp appears at 365 nm (emission power 1 W). In the case of the reference material TiO₂-P25, a larger activity can be seen with the 257.7 nm lamp, in comparison with the 365 nm one (see Figs. 4 and 5). Similar results have been observed in previous studies. As an example, Kočí et al. studied the photocatalytic reduction of CO₂ by water in the presence of Ag/TiO₂ catalyst under illumination by lamps with different wavelengths (254, 365 and 400 nm) [70]. The yields of the main products were higher with the 254 nm lamp than with the 365 nm lamp, while no products were observed with the 400 nm lamp [70]. This was because the electron-hole generation rate increased with increasing energy of irradiation of the light (decreasing wavelength) and there were higher densities of electron states at higher energies in TiO₂ [70]. The energy of the electrons excited by visible light (400 nm) was too low for CO₂ photocatalytic reduction [70].

Hofstadler et al. also showed that shorter wavelengths resulted in higher photocatalytic degradation process rates of 4-chlorophenol, with small amounts of intermediates being formed [71]. This was attributed to the fact that shorter wavelength is associated with greater photon energy [71]. A last example is that included in the study of Pengyi et al., who studied the effect of ultraviolet light wavelength on the decomposition of toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV processes [72]. It was found that in all these three processes the conversion irradiated with 254 nm UV lamps was much higher than that with 365 nm [72]. In the O₃/TiO₂/UV process, 92.5% of toluene was decomposed when irradiated with 254 nm UV lamps, while only 63.5% was decomposed when irradiated with 365 nm UV lamps [72]. The significant differences resulted from 254 and 365 nm UV lamps are mainly due to the fact that the 254 nm lamp irradiated stronger UV intensity (58 W/m²) than the 365 nm one (30 W/m²) [72]. Thus, much more photons with higher energy were irradiated by the 254 nm UV lamp, which can basically explain why the TiO₂/UV was much more efficient with 254 nm UV lamp than with 365 nm lamp [72].

However, on the contrary, in most prepared samples, especially in those without thermal treatment or treated at low temperatures, the UV-A lamp (365 nm) showed higher photocatalytic degradation than the UV-C lamp (compare Figs. 4 and 5). This implies that there is not an optimum radiation for the all the materials, but it depends on the photocatalyst, being P25 more effective with the UV-C lamp and most of the prepared materials more effective with the UV-A one.

This is, in principle, difficult to understand since each photon with enough energy can produce only one electron-hole couple. However, it could be interpreted considering the different particle sizes or different aggregates sizes and their corresponding different scattering effect.

Additionally, it has been observed that for samples prepared without thermal treatment or at low temperature ones, in case of UV-C the conversion is doubled when flow is divided by two, whereas in case of UV-A it is not doubled, which implies differences in the reaction order when using the different wavelengths. These are all very interesting points which will be further investigated in following studies.

6. Conclusions

In this study, crystalline titanium dioxide nanoparticles were directly synthesized by sol-gel method at low temperature using

two hydrolyzing agents, acetic acid or isopropanol. By calcination of the as-prepared TiO₂ at different temperatures anatase, mixed phase (anatase and rutile), and rutile TiO₂ samples were prepared. With increasing the calcination temperature, the specific surface areas of the as-prepared TiO₂ samples decrease, and TiO₂ precursor undergoes the phase transformation of A → A + R → R.

From our results, it is shown that those photocatalysts, consisting predominantly on anatase phase, are more photoactive than those with a small fraction of rutile (<30%) or only rutile, for both hydrolyzing agents.

The maximum photocatalytic oxidation activity has been achieved with the sample prepared with acetic acid without additional heat-treatments (TiO₂-AA-WT). The interesting activity of this sample can be attributed to several factors: high specific surface area, highly crystalline anatase phase, high pore volume and large surface oxygen groups' content.

For samples prepared with acetic acid, the activity falls down when increasing heat treatment temperatures, due to crystal size increases, surface area decreases and surface oxygen groups' content decreases as well. As an example, sample TiO₂-AA-800, with 100% rutile phase, does not show photoactivity.

The sample prepared with isopropanol without additional heat-treatments (TiO₂-IP-WT) shows lower crystallinity and lower oxygen surface groups' content than TiO₂-AA-WT, and hence, worse photocatalytic performance. Some samples prepared from IP by heat treatment (samples TiO₂-IP-300 and TiO₂-IP-400) present larger activity than TiO₂-IP-WT, possibly due to an increase in crystallinity, although higher temperature than 400 °C decreases the activity, as in the case of acetic acid.

The use of different UV lights presents a marked impact on the photocatalytic activity of propene at low concentration (100 ppmv). Most of the samples have suitable photoactivities, many of them higher than TiO₂-P25. Surprisingly, and interestingly, their photoactivities are better with 365 nm radiation than with 257.7 nm, in contrast to what happens with Degussa and with most results from the literature. Especially remarkable is the TiO₂ prepared with acetic acid, which possesses very high activity for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration (100 ppmv), particularly better with the 365 nm radiation.

Acknowledgments

M. Ouzzine thanks MAEC-AECID for a predoctoral fellowship. The authors thank Generalitat Valenciana (Prometeo/2009/047 and FEDER), and Office for Research, Development and Innovation of University of Alicante (UAUSTI10-08) for financial support.

References

- [1] O. Kleinschmidt, D. Hesse, Canadian Journal of Chemical Engineering 80 (2002) 71–78.
- [2] W. Wang, L.W. Chaing, Y. Ku, Journal of Hazardous Materials B 101 (2003) 133–146.
- [3] H. Chen, S.W. Lee, T.H. Kim, B.Y. Hur, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 2231–2239.
- [4] N. Djeghri, S.J. Teichner, Journal of Catalysis 62 (1980) 99–106.
- [5] J.M. Herrmann, W. Mu, P. Pichat, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals 2 (1991) 405–412.
- [6] D.S. Muggli, L. Ding, Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001) 181–194.
- [7] M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M.A. Fox, Bulletin of the Chemical Society of Japan 64 (1991) 543–551.
- [8] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, Nature 293 (1981) 206–208.
- [9] J. Peral, D.F. Ollis, Journal of Catalysis 136 (1992) 554–565.
- [10] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, Journal of Catalysis 192 (2000) 185–196.
- [11] H. Fontane, M. Veillerot, J.C. Gallo, R. Guillermo, Proceedings of the 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, 1999.
- [12] E. Rivière, CITEPA Report, Paris, 1998.
- [13] F. Mühlberger, T. Streibel, J. Wieser, A. Ulrich, R. Zimmermann, Analytical Chemistry 77 (2005) 7408–7414.

- [14] C.T. Brigden, S. Poulston, M.V. Twigg, A.P. Walker, A.J.J. Wilkins, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 63–71.
- [15] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 298–309.
- [16] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 284–293.
- [17] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 691–698.
- [18] N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 377–383.
- [19] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 291–299.
- [20] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 1 (2000) 1–21.
- [21] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750–760.
- [22] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chiu, *Materials Chemistry and Physics* 81 (2003) 39–44.
- [23] D. Chatterjee, A. Mahata, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 119–125.
- [24] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry* 85 (1995) 247–255.
- [25] A.V. Pérez, J. Ma, A. Girón, *Radiación Infrarroja y Ultravioleta*, in: *Serie Electrotecnologías*, Mc GrawHill/Interamericana de España, S.A.U., 1998, pp. 240.
- [26] J.A. Cortés, M.T. Alarcón-Herrera, M. Villicaña-Méndez, J. González-Hernández, J.F. Pérez-Robles, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 30 (2011) 318–325.
- [27] R.I. Bickley, J.S. Lees, L. Palmisano, *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 178–190.
- [28] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 207–215.
- [29] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735–758.
- [30] G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, *Journal of Hazardous Materials* 128 (2006) 158–163.
- [31] C. Hägglund, B. Kasemo, L. Österlund, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10886–10895.
- [32] S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, R. Amal, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 213–220.
- [33] A. Mills, N. Elliott, G. Hill, D. Fallis, J.R. Durrant, R.L. Willis, *Photochemical and Photobiological Sciences* 2 (2003) 591–596.
- [34] R.R. Bacsa, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 19–29.
- [35] J.M. Warson, A.T. Cooper, J.R.V. Flora, *Environmental Engineering Science* 22 (2005) 666–675.
- [36] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 829–832.
- [37] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chemical Physics Letters* 187 (1991) 73–76.
- [38] J. Jiang, D.R. Chen, P. Biswas, *Nanotechnology* 18 (2007) 285603–285611.
- [39] P. Worathanakul, J.K. Jiang, P. Biswas, P. Kongkachuichay, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 6253–6259.
- [40] K.K. Latt, T. Kobayashi, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 484–491.
- [41] Y.V. Kolenko, V.D. Maximov, A.A. Burukhin, V.A. Muhanov, B.R. Churagulov, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1033–1038.
- [42] C.S. Kim, B.K. Moon, J.H. Park, S.T. Chung, S.M. Son, *Journal of Crystal Growth* 254 (2003) 405–410.
- [43] H.D. Nam, B.H. Lee, S.J. Kim, C.H. Jung, J.H. Lee, S. Park, *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998) 4603–4608.
- [44] H. Kominami, J.-I. Kalo, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, S.-I. Nishimoto, M. Inoue, Y. Kera, *Catalysis Letters* 46 (1997) 235–240.
- [45] L. Sifang, Y. Guoliang, C. Guoqin, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 4031–4037.
- [46] A.R. Liu, S.M. Wang, Y.R. Zhao, Z. Zheng, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 131–134.
- [47] N. Wetchakun, S. Phanichphant, *Current Applied Physics* 8 (2008) 343–346.
- [48] Y.G. Chen, D.D. Dionysiou, *Journal of Molecular Catalysis A* 244 (2006) 73–82.
- [49] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 454–459.
- [50] H. Zhang, J.F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481–3487.
- [51] R.A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 760–762.
- [52] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [53] A. Linares-Solano, J. Alcañiz-Monje, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, *Transo* 185 (1998) 316–325.
- [54] S.-J. Kim, S.-D. Park, Y.H. Jeong, S. Park, *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 927–932.
- [55] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2770–2774.
- [56] D. Bersani, R. Capelletti, P.P. Lottici, G. Gnappi, A. Montenero, *Materials Science Forum* 87 (1997) 239–241.
- [57] K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras, *Langmuir* 20 (2004) 2900–2907.
- [58] M. Janus, B. Tryba, E. Kusiak, T. Tsumura, M. Toyoda, M. Inagaki, A.W. Morawski, *Catalysis Letters* 128 (2009) 36–39.
- [59] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *Journal of Non-Crystalline Solids* 89 (1987) 206–216.
- [60] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 9842–9850.
- [61] K. Lv, Q. Xiang, J. Yu, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 275–281.
- [62] L. Shi, D. Weng, *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) 1263–1267.
- [63] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82–86.
- [64] D.S. Kim, S.-Y. Kwak, *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 110–118.
- [65] K.Y. Jung, S.B. Park, S.-K. Lhm, *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 229–237.
- [66] Z. Qinghong, G. Lian, G. Jingkun, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 207–215.
- [67] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *Journal of Catalysis* 122 (1990) 178–192.
- [68] Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4815–4820.
- [69] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, *Applied Catalysis A: General* 411–412 (2012) 153–159.
- [70] K. Kočí, K. Zatloukalová, L. Obalová, S. Krejčíková, Z. Laciný, L. Čapek, A. Hospodková, O. Šolocová, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 812–815.
- [71] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, *Environmental Science and Technology* 28 (1994) 670–674.
- [72] Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 156 (2003) 189–194.

**CAPÍTULO V. SYNTHESIS OF HIGH
SURFACE AREA TiO₂ NANOPARTICLES BY
MILD ACID TREATMENT WITH HCl OR HI
FOR PHOTOCATALYTIC PROPENE
OXIDATION**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Synthesis of high surface area TiO₂ nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation



M. Ouzzine^a, J.A. Maciá-Agulló^b, M.A. Lillo-Ródenas^{a,*}, C. Quijada^c, A. Linares-Solano^a

^a Grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain

^b Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

^c Depto. de Ingeniería Textil y Papelera, Universitat Politècnica de València, Plaza de Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy (Alicante), Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2013

Received in revised form 14 February 2014

Accepted 19 February 2014

Available online 28 February 2014

Keywords:

TiO₂ nanoparticles

Acid-ethanol

Low temperature

Photocatalytic activity

Propene

ABSTRACT

Nanostructured TiO₂ photocatalysts with small crystalline sizes have been synthesized by sol-gel using the amphiphilic triblock copolymer Pluronic P123 as template. A new synthesis route, based on the treatment of TiO₂ xerogels with acid-ethanol mixtures in two different steps, synthesis and extraction-crystallization, has been investigated, analyzing two acids, hydrochloric and hydriodic acid. As reference, samples have also been prepared by extraction-crystallization in ethanol, being these TiO₂ materials amorphous and presenting higher porosities. The prepared materials present different degrees of crystallinity depending on the experimental conditions used. In general, these materials exhibit high surface areas, with an important contribution of microporosity and mesoporosity, and with very small size anatase crystals, ranging from 5 to 7 nm.

The activity of the obtained photocatalysts has been assessed in the oxidation of propene in gas phase at low concentration (100 ppmv) using a UVA lamp with a wavelength of 365 nm. Under the conditions studied, these photocatalysts show different activities in the oxidation of propene which do not depend on their surface areas, but on their crystallinity and band gap energies. Sample prepared with HCl both during synthesis and in extraction-crystallization steps is the most active one, with superior performance than Evonik P25.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) has been extensively investigated as a method to oxidize organic pollutants in water and air [1–3]. PCO is a promising technology to decompose at ambient temperature some volatile organic compounds (VOCs) of low concentration. Propene is considered a highly reactive volatile organic compound which is involved in the formation of ground-level and tropospheric ozone and, therefore, in photochemical smog [4,5]. Propene is one of the major sources of indoor air pollution as it is one of the principal components of tobacco smoke, together with other alkenes [6]. Titanium dioxide (TiO₂) has been successfully employed for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration and room temperature [7–12]. TiO₂ is an interesting material as semiconductor, having high photochemical stability and being easily available and cheap [13]. However,

the preparation conditions under which the TiO₂ powders are synthesized lead to significant variation in their structure, particle size, specific surface area, crystallinity, pore structure, and hence, photoactivity [14,15].

The photocatalytic activity mainly depends on the material's crystallinity and specific surface area. A good crystallinity is often required to reduce the formation of electron traps, which might affect the photocatalytic efficiency [16], and a large specific surface area can supply more active sites and higher number of adsorbed substrates [17]. To obtain highly active TiO₂ photocatalysts, therefore, it is important to maximize simultaneously these two properties. However, the synthesis of stable titania with high crystallinity and large surface area is still a challenge.

The effect of particle size on the photoactivity of TiO₂ was investigated by several researchers [12,17–20]. Experimental research led to the discovery that, for a given application, an optimum particle size of TiO₂ exists such that the photocatalytic oxidation rates of organic substrates are maximized [15]. Titania nanoparticles with very fine sizes are promising in many applications [17,20,21]. In almost all of these cases, when the particle size is greatly reduced

* Corresponding author. Tel.: +34 965 909350; fax: +34 965 903454.
E-mail address: mlillo@ua.es (M.A. Lillo-Ródenas).

due to a large surface to volume ratio, especially to several nanometers' scale, some novel optical properties can be expected [22]. It is not surprising, therefore, that an intense research has been focused upon the reduction of particle size. It was usually found that different routes often produce different results [23–25]. So, it is interesting to continue investigating in detail the methods which may have an important effect on the particle size.

There are many low temperature methods available for the synthesis of small TiO₂ nanoparticles, such as ultrasonic irradiation [26], UV light assistance [27], solvent evaporation-induced crystallization [28], sol–gel [29] and so on. Among these methods, the sol–gel method is the most widely employed due to the inexpensive equipment required, the low temperatures used and the homogeneous and highly pure product produced. Usually, the crystallization of TiO₂ has been carried out by processes such as severe calcination and hydrothermal treatment [30,31]. The use of high temperatures would result in the growth of crystal particles, causing structural collapse and, therefore, decrease in the specific surface area of TiO₂. A reasonable pathway to avoid these problems would be to lower the temperature of the phase transition [32] and, in this sense, methods based on crystallization of titania by mild acid treatments are being studied [33–35]. The novelty of this work is to study the influence of hydriodic acid (HI) in the synthesis and extraction–crystallization steps and hence on the properties of TiO₂ nanoparticles, and also the application of the prepared materials in the photocatalytic oxidation of propene, since the catalysts previously prepared were used for the removal of contaminants in liquid phase, showing low activity.

Additionally, it is also known that in the presence of a typical surfactant, micro/mesoporous structures might be generated via sol–gel route [36]. The micropores formation depends on the contribution of important factors such as: (i) the inclusion of the surfactant groups into the TiO₂ framework, (ii) the low condensation degree of titania derived from the acidic synthesis conditions and (iii) the subsequent treatment of the obtained xerogel with acid mixtures under reflux that provides micro/mesoporous TiO₂, exhibiting remarkable textural properties based on anatase nanocrystallites [36].

Considering these aspects, in the present work we have synthesized TiO₂ nanoparticles using surfactant-assisted templating sol–gel method. The Pluronic P123 is used as non-ionic surfactant in order to obtain mesoporous titanium dioxide with small anatase crystal size. This preparation method is based on a two-step procedure: (i) the preparation of the amorphous TiO₂ and (ii) the control of the crystalline phase growth of the sample by acid–ethanol treatment. The first step takes place by sol–gel in acidic conditions, and leads to the formation of complexes between polarized carbonyl active groups of P123 and titanium cations [37], leading the hydrophilic/hydrophobic interactions to the formation of the mesostructure. The second step, that is referred to in the manuscript as extraction–crystallization, involves an acid–ethanol treatment, which leads to the removal of the Pluronic P123 surfactant and allows to improve the phase transition from amorphous phase to anatase, while the good textural properties previously produced are greatly preserved.

The effect of the nature of the acid used as catalyst in the xerogel synthesis process of the surfactant-assisted templating method (either HCl or HI) and the influence of the treatment used in the extraction–crystallization (with HCl–EtOH or HI–EtOH under reflux) on the physical properties of the nanocrystalline titania were thoroughly studied. Finally, the physical properties of the prepared titania samples were also studied in relation to their photocatalytic activity in the oxidation of propene in gas phase at low concentration (100 ppmv) at room temperature under UV-light sources with wavelength of 365 nm.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Reagents used for the synthesis included an amphiphilic triblock copolymer (commercially referred to as Pluronic P123 polyethylene oxide–polypropylene oxide–polyethylene oxide (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), and titanium (IV) isopropoxide (Ti [OC₃H₇]₄), that will be referred to as TTIP, 97% purity from Aldrich, used as Ti precursor. All chemicals were used as received.

2.2. Preparation procedure

The synthesis method is based on a two-step procedure including an acid in each of both steps: (i) synthesis of the TiO₂ xerogel and (ii) extraction–crystallization of TiO₂ xerogel by treatment with refluxing acid–EtOH mixture. As previously explained, the first step provides materials with highly porous properties but with amorphous titania walls. The extraction–crystallization of the TiO₂ xerogel is carried out in a second step, through a mild acid treatment, which allows a controlled phase transition into the anatase form, while the good textural properties previously produced are maintained.

The detailed synthesis procedure has been performed as follows: TiO₂ nanoparticles were obtained by following a sol–gel route using titanium (IV) isopropoxide as Ti precursor and Pluronic P123 as surfactant [34,37]. In a typical synthesis, Pluronic P123 was first dissolved in a mixture containing isopropanol (purity $\geq 99.8\%$, Sigma–Aldrich) and an aqueous solution of 0.8 M HCl or 0.8 M HI. The resulting solution was slowly stirred for 4 h to favor the organization of the surfactant into micelles. A clear solution was formed and, subsequently, it was added to a solution of titanium isopropoxide in isopropanol with vigorous stirring at 40 °C. The sol obtained was kept until a gel appeared at 40 °C. The materials so obtained were named TiO₂–X, where X represents the acid employed in the synthesis of the xerogel (Cl for HCl or I for HI). The chemical molar composition of the gel–precursor solutions for the different samples was as follows:

Samples TiO₂–Cl: 1TTIP: 34 iPrOH: 0.04HCl: 3H₂O: 0.017P123

Samples TiO₂–I: 1TTIP: 34 iPrOH: 0.04HI: 3H₂O: 0.017P123

The gels were aged at 40 °C so that the total synthesis time was 20 h, and then they were dried under ambient conditions. The TiO₂ xerogel product was extracted–crystallized by reflux treatment (78 °C) in mixtures of EtOH–acid (HCl (0.8 M) or HI (0.8 M)) during 24 h and, afterwards, it was centrifuged, washed with ethanol and water, and dried at 60 °C.

Subsequently, the materials so obtained were named TiO₂–X–Y–Z, where X represents the acid employed in the synthesis of the xerogel, (Cl for HCl and I for HI), Y represents the acid employed in the extraction–crystallization (Cl for the HCl–EtOH and I for HI–EtOH) and Z represents the ratio of acid–EtOH (wt%). For comparative purposes, two samples were also prepared using the same synthesis conditions but the surfactant extraction was performed in absence of an acid, using ethanol as solvent (samples TiO₂–Cl–0 and TiO₂–I–0).

2.3. Characterization methods

To show the efficiency of the extraction–crystallization step to remove the surfactant from titania thermogravimetric analysis (TGA) was performed on the TiO₂ prepared samples. These analyses were performed from room temperature to 900 °C using a STD TA Instruments thermal analyzer at a heating rate of 10 °C/min in a 100 ml/min flow of dried synthetic air.

The porous texture characterization of the samples was obtained from physical adsorption of gases. From N₂ adsorption data at –196 °C (Autosorb-6B apparatus from Quantachrome [38]) the specific BET surface area (S_{BET}) and the micropore volume (V_{N_2}) were determined by applying the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation or the Dubinin–Radushkevich equation, respectively. All the samples were outgassed at 250 °C under vacuum for 4 h prior to adsorption experiments. The volume of mesopores (2–50 nm, V_{meso}) was estimated as the difference between the volume (expressed as liquid) of N₂ adsorbed at $p/p_0 = 0.9$ and that adsorbed at $p/p_0 = 0.2$ [39]. Total pore volume was determined by the nitrogen adsorption volume at a relative pressure of 0.99.

X-ray powder diffraction was performed to characterize the phase composition and crystal structure of the photocatalysts, using a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV/20 mA with Cu K α (1.54 Å) radiation. The scanning velocity was 2°/min and the 2θ scanned ranged from 6° to 80°. The crystallite size was estimated by applying the Scherrer's equation [40] to the main diffraction peak. The synthesized TiO₂ samples were either amorphous or included an important percentage of anatase phase. Rutile or brookite were not detected in any of the samples prepared. In order to determine their crystalline composition, a TiO₂ reference material was prepared submitting several portions of sample TiO₂–Cl–Cl–20 to different heat-treatment temperatures (from 100 to 400 °C) for 5 h. XRD patterns of rutile started to be observed at 300 °C, whereas sample heat-treated up to 250 °C only showed a well-crystallized anatase structure. Based on such observation, the sample heat-treated up to 250 °C was selected and used as the reference material, assuming that is the one having 100% anatase.

Based on the ratio between the intensity of the strongest anatase peak (1 0 1) reflection of a given sample and that for the reference sample, the anatase phase was estimated, according to the following equation:

$$R_A\% = \frac{I_{AS(101\text{ peak})}}{I_{AR(101\text{ peak})}} \times 100 \quad (1)$$

where R_A is the fraction of anatase phase, and $I_{AS(101\text{ peak})}$ and $I_{AR(101\text{ peak})}$ are the intensities of the 1 0 1 anatase diffraction peaks of the prepared sample and the reference samples, respectively.

The percentage of amorphous phase, R_{AM} , was then estimated as follows:

$$R_{AM}\% = 100 - R_A\% \quad (2)$$

In the case of P25, the percentages of amorphous phase, anatase and rutile were obtained from the literature [41].

The UV–vis/DR spectra were analyzed using a UV–vis spectrometer (Jasco V-670) equipped with an integrating sphere accessory and a powder sample holder for diffuse reflectance measurements between 200 nm and 800 nm. The reflectance signal was calibrated with a Spectralon® reference standard (Labsphere SRS-99-010, 99% reflectance). The absorption edge wavelength was estimated from the intercept at zero absorbance of the high slope portion of each individual spectrum. The band gap of the samples can be calculated from the estimated absorption edge wavelength by using the following equation [42]:

$$E_g = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (3)$$

where E_g is band gap energy (eV) and λ is wavelength (nm).

For checking the validity of our method, indirect electron transition was supposed and calculation of the band gaps was performed by plotting $(F(R)h\nu)^{0.5}$ vs. $h\nu$, showing the results obtained from the indirect method quite good agreement with those obtained from the method used in the present study.

The morphology of TiO₂ nanoparticles was observed by transmission electron microscopy (TEM) using INCA Energy TEM100 equipment from Oxford Instruments.

2.4. Photocatalytic activities

The photocatalytic performance of the different materials was studied using an experimental system designed in our laboratory. The system consists of a vertical quartz reactor where the photocatalyst bed is placed on quartz wool. The reactor is 50 mm in height, its diameter is 20 mm and the quartz wool support height is around 10 mm. A UV lamp is placed parallel to the quartz reactor, at a distance around 1 cm. The UV lamp radiation peak appears at 365 nm (UV-A). The commercial reference of this lamp is TL 8W/05 FAM, from Philips. Finally, the couple quartz reactor-lamp is surrounded by a cylinder covered with tin foil. A scheme of this system is detailed elsewhere [9].

The weight of photocatalyst used in these experiments was 0.11 g for all the samples. The photocatalysts were used for the oxidation of propene at 100 ppmv in air at room temperature, 25 °C. The calibrated gas cylinder was supplied by Carbueros Metálicos, S.A. Different flow rates of the VOC stream, 30 and 60 ml/min (STP), were tested. These flow rates were controlled by mass flow controllers.

The VOC stream passed through the photocatalyst bed and, afterwards, to a mass spectrometer (Balzers, Thermostar GSD 301 01). After suitable calibrations, the mass spectrometer permits to follow the evolution of the concentration of propene in the outlet gas with time.

Before each test, the samples were purged at room temperature with the calibrated cylinder of propene in air that did not contain humidity, until the inlet and outlet concentrations remained constant. Therefore, the tests performed correspond to 0% relative humidity ones. Once samples were purged and propene concentration was stable, the UV light was switched on and the evolution of propene concentration was followed at least for 4 h. Additionally, and to study the stability of the photocatalysts, the two best samples were tested for 40 h.

VOC conversion was calculated using the flowing expression:

$$\text{Propene conversion (\%)} = \frac{C_{\text{initial } C_3H_6} - C_{\text{stationary } C_3H_6}}{C_{\text{initial } C_3H_6}} \times 100 \quad (4)$$

where $C_{\text{initial } C_3H_6}$ is the initial propene concentration, 100 ppmv. $C_{\text{stationary } C_3H_6}$ is the stationary propene concentration in the photocatalyst bed outlet gas when the UV light is switched on.

The amount of CO₂ resulting from propene oxidation was quantified by mass spectroscopy, using a calibrated CO₂ cylinder with a concentration of 300 ppmv.

3. Results and discussion

In the following section, the characterization of the TiO₂ samples and their photocatalytic activity for propene oxidation at low concentration are discussed.

3.1. Porosity characterization of the TiO₂ samples

The N₂ adsorption–desorption isotherms of the different TiO₂ samples prepared are shown in Fig. 1.

Fig. 1a includes samples prepared using HCl in the synthesis of the xerogels and with different extraction–crystallization solutions (pure ethanol, HCl–ethanol or HI–ethanol), while Fig. 1b includes those samples prepared by HI in the synthesis of the xerogels and with different extraction–crystallization solutions (pure ethanol, HCl–ethanol or HI–ethanol).

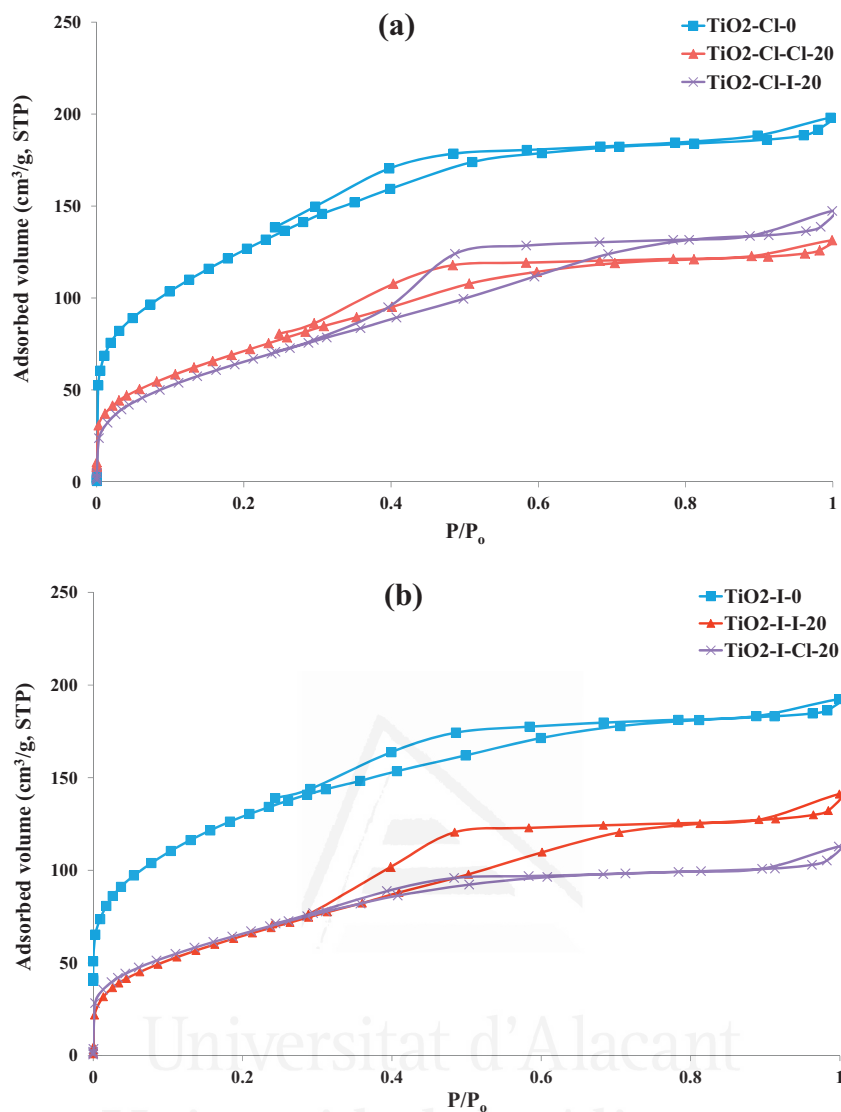


Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C of the samples synthesized in different conditions with: (a) HCl and (b) HI.

Fig. 1a shows that when using HCl for the preparation of the xerogels, samples are microporous (as noted by adsorption at low relative pressures) and mesoporous (shown by the shape of N_2 adsorption-desorption isotherms, with an important slope at relative pressures over 0.2, and by the presence of hysteresis cycles). Fig. 1b shows similar results when HI is used for the preparation of xerogels instead of HCl. In both Fig. 1a and b, it can be seen that when the extraction-crystallization step is carried out free of acid (i.e., by ethanol) the porous development is much superior to those obtained using acid-EtOH mixtures. These observations point out the negative influence of the presence of an acid in terms of porosity development and its effect in this complex extraction-crystallization step.

The lower porosity developments when an acid is present in the extraction-crystallization step may be related to the fact that the presence of an acid favors some crystal growth, which leads to lower porosity developments, as it will be commented in the next sections.

Another conclusion that can be extracted from Fig. 1a and b is that the shape of the isotherms, in particular the mesopore contribution, is influenced by the acid used during the extraction-crystallization step. Thus, the use of HI-EtOH in this step leads to larger mesoporous contributions.

Table 1 summarizes the main properties of TiO_2 samples prepared. Regarding samples prepared with HCl during the synthesis of the xerogels, it can be observed that surface areas of the materials extracted-crystallized with HCl-ethanol mixtures are similar (compare samples $TiO_2\text{-Cl-Cl-20}$ and $TiO_2\text{-Cl-I-20}$), and much lower than that for the material prepared after the extraction-crystallization step by ethanol ($TiO_2\text{-Cl-0}$), as commented previously from the nitrogen adsorption-desorption isotherms.

Samples derived from xerogels prepared with HI also showed much larger surface area when the materials were prepared by extraction-crystallization with ethanol.

The similar and large surface area of the materials prepared by extraction-crystallization with ethanol (462 and $463\text{ m}^2/\text{g}$ for $TiO_2\text{-Cl-0}$ and $TiO_2\text{-I-0}$, respectively) could indicate that the extraction of the surfactant is more effective when being performed with ethanol. This point has been analyzed by thermogravimetric analysis over samples $TiO_2\text{-Cl-0}$, $TiO_2\text{-I-0}$, for which extraction-crystallization has been performed in ethanol. Thermogravimetric analysis has proved that when the extraction-crystallization is performed with acids (HCl or HI) or free of acids (only ethanol) effective elimination of the surfactant from the inorganic structure takes place in all cases. This implies

Table 1Physical properties of the TiO₂ nanoparticles extracted by refluxing at different conditions for 24 h (Am: Amorphous, A: Anatase phase).

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{N₂} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Crystalline phase	Crystalline size (nm)
TiO ₂ -Cl-0	462	0.18	0.09	0.31	Am	–
TiO ₂ -Cl-Cl-20	268	0.10	0.09	0.20	A	5
TiO ₂ -Cl-I-20	248	0.09	0.11	0.23	A	6
TiO ₂ -I-0	463	0.19	0.09	0.30	Am	–
TiO ₂ -I-I-20	246	0.09	0.11	0.22	A	6
TiO ₂ -I-Cl-20	246	0.09	0.06	0.17	A	7

Table 2Crystalline properties of TiO₂ determined from XRD patterns. For P25 data have been extracted from [41].

Samples	Amorphous contribution (%)	Anatase (%)	Rutile (%)	Crystalline size (nm)
TiO ₂ -Cl-0	100	–	–	–
TiO ₂ -Cl-Cl-20	18	82	–	5
TiO ₂ -Cl-I-20	9	91	–	6
TiO ₂ -I-0	100	–	–	–
TiO ₂ -I-I-20	10	90	–	6
TiO ₂ -I-Cl-20	23	77	–	7
TiO ₂ -P25	8	78	14	20

that the lower surface of materials extracted in acid-ethanol in comparison to those extracted with ethanol might be due to differences in their crystalline structure, as it will be discussed next.

3.2. X-ray diffraction characterization

The effect of the presence or absence of an acid in the extraction-crystallization step was also analyzed in terms of the crystallinity developed in each material. The crystalline structure of the synthesized TiO₂ samples was analyzed by XRD.

Fig. 2a and b shows XRD patterns of samples prepared using HCl or HI in the synthesis of the xerogels, respectively. Both figures also present the samples for which extraction-crystallization was performed only with ethanol. These two figures show that when the extraction-crystallization is performed in ethanol, the obtained materials are amorphous, in agreement with [34,36], or they have very small crystal sizes so as to be detected by XRD. However, when HCl-EtOH or HI-EtOH are used in the extraction-crystallization, samples are crystalline, no matter the acid used in the preparation of the xerogel. These results agree with the results of porosity, that showed greater areas for the materials extracted-crystallized with ethanol, which also have proved to be the most amorphous ones.

The materials prepared by extraction-crystallization with an acid-ethanol solution contain small anatase crystallites with sizes ranging from 5 to 7 nm, calculated from the width of the main diffraction peak (1 0 1) (JCPDS files no. 21-1272) by applying Scherrer equation [43], see Table 2. It is also important to remark that anatase was detected as the unique crystalline form of titania in the samples treated with acid in the extraction-crystallization. The crystalline properties of TiO₂ nanoparticles, compiled in Table 2, shown that the amorphous percentages are different depending on the nature of the acid used in the extraction-crystallization step; from 9% (TiO₂-Cl-I-20) to 23% (TiO₂-I-Cl-20). Thus, in general the amorphous percentages are a bit larger when HCl is used in the extraction-crystallization step, in comparison to HI.

XRD patterns of samples prepared from xerogels synthesized in HCl or HI (see Fig. 2a and b and Table 2) show that samples for which extraction-crystallization was performed either with HCl-ethanol or HI-ethanol are virtually identical, not only from the porosity point of view (see Table 1), but also because these samples exhibit anatase as the only crystalline phase present, at least detectable by XRD.

In the two series of samples prepared it is observed that the lower crystalline sizes are achieved when the acid used in the extraction-crystallization is the same as that used for the preparation of the xerogel. However, the presence of structural defects, degree of condensation, or other interesting data related with crystallinity cannot be precisely determined by this analytical technique.

3.3. UV-vis analysis of TiO₂ nanoparticles

UV-visible spectra (see Fig. 3) were obtained to evaluate the photoresponse of the TiO₂ materials prepared to the solar spectrum. It can be seen that when hydriodic acid is used in the preparation of the xerogel and, especially when this acid is used in the extraction-crystallization step, UV-visible spectra exhibit an absorption shoulder in the interval between 400 and 700 nm, which is consistent with the spectral range where iodine absorbs [44]. This is especially noticeable in samples TiO₂-I-0, TiO₂-Cl-I-20 and TiO₂-I-I-20, which show a significant broadening in their absorption band compared to those from the TiO₂ samples prepared by HCl acid. The mechanism of the enhanced absorption of the visible light spectrum for TiO₂-I-0 and TiO₂-I-I-20 is not clear. Previous groups have proposed that midgap states and band gap narrowing produce changes in visible-UV absorption [45]. However, this explanation is controversial and lacks sufficient experimental evidence. Recently, Serpone has attributed the enhanced absorption of visible light in TiO₂ treated with hydriodic acid to the formation of oxygen vacancies and to the advent of the Ti³⁺ color centers induced by iodine [46]. Samples TiO₂-I-0, TiO₂-Cl-I-20 and TiO₂-I-I-20 show edge absorption in the interval of 400–650 nm, 400–680 and 400–750 nm, respectively, while samples TiO₂-Cl-0, TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20, prepared by HCl (either during the synthesis of the xerogel or in the extraction-crystallization step) showed an absorption edge at 390 nm, 402 nm and 409 nm, respectively, which is typical for anatase phase. The differences in the absorption edge can be attributed to the combination of acids used, which leads to differences in the prepared semiconductors in terms of their crystalline structure.

As commented above, the absorption measurements of the samples prepared by hydriodic acid show dramatic and strong photoabsorption in the visible light range, from 400 to 700 nm, due to presence of I₂ and/or I₃ as the crystallization temperature is very low to dope TiO₂. The I₂ and/or I₃ comes from the oxidation of I⁻, which were not removed during the washing step. The coexistence of I-0-I and I-0-Ti structures may account for the wider range visible light response [47], although the fact that iodine species might be adsorbed on TiO₂, according to previous results [44], cannot either be discarded.

Additionally, Table 3 summarizes the absorption edges (λ) and energy gap values (E_g) of all photocatalysts.

The first absorption edges can be explained in all prepared samples independently of the acid used in terms of charge transition corresponding to the excitation of electrons from the valence band (O 2p) to the conduction band (Ti 3d).

Meanwhile, the second absorption edges of samples TiO₂-I-0, TiO₂-Cl-I-20 and TiO₂-I-I-20 were significantly extended, to

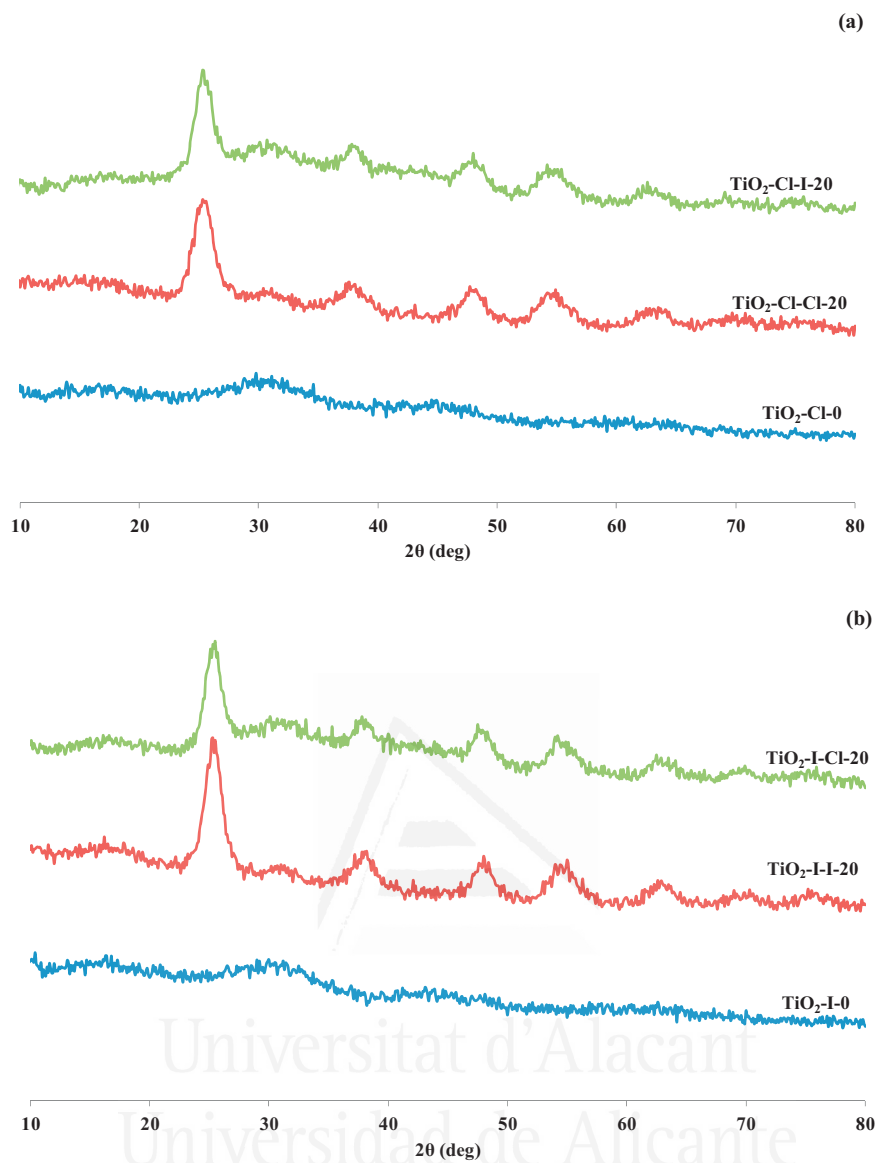


Fig. 2. XRD patterns of the TiO_2 samples extracted by refluxing with ethanol or an acid–ethanol mixture of different compositions for 24 h: (a) samples $\text{TiO}_2\text{-Cl}$ (synthesis of the xerogels using HCl) and (b) samples $\text{TiO}_2\text{-I}$ (synthesis of the xerogels using HI).

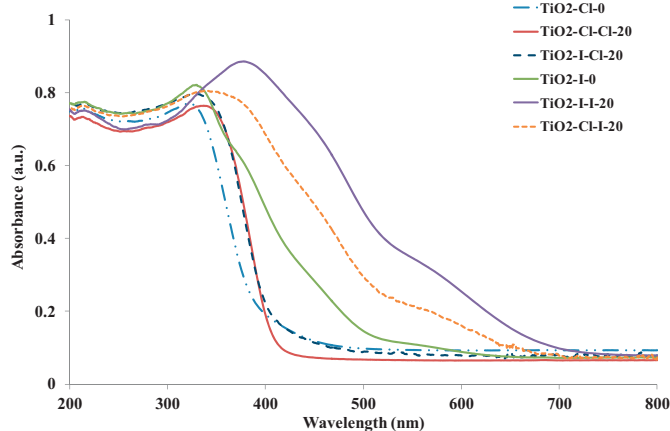


Fig. 3. UV-vis absorption spectra of the TiO_2 prepared samples.

Table 3

Absorption edge wavelengths (λ) and energy gap (E_g) values of all the prepared samples (and $\text{TiO}_2\text{-P25}$ as reference material).

Sample	λ_1 (nm)	E_{g1} (eV)	λ_2 (nm)	E_{g2} (eV)
$\text{TiO}_2\text{-Cl-0}$	390	3.18	–	–
$\text{TiO}_2\text{-Cl-Cl-20}$	402	3.08	–	–
$\text{TiO}_2\text{-Cl-I-20}$	561	2.21	676	1.83
$\text{TiO}_2\text{-I-0}$	519	2.39	640	1.93
$\text{TiO}_2\text{-I-Cl-20}$	409	3.03	–	–
$\text{TiO}_2\text{-I-I-20}$	606	2.04	687	1.80
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	409	3.03	–	–

about 700 nm. These samples would greatly improve the absorption of TiO_2 at large wavelengths (as shown in Fig. 4 the absorption in the visible region observed for these samples was much stronger than for those samples prepared using HCl). The band gap for these samples was estimated to be 1.80–2.39 eV.

Hong et al. [48] found that the absorption of iodine-doped TiO_2 samples showed drastic stronger photoabsorption in the range of wavelengths between 400 and 700 nm compared to $\text{TiO}_2\text{-P25}$ and pure TiO_2 . This is in agreement with what it is found in the present

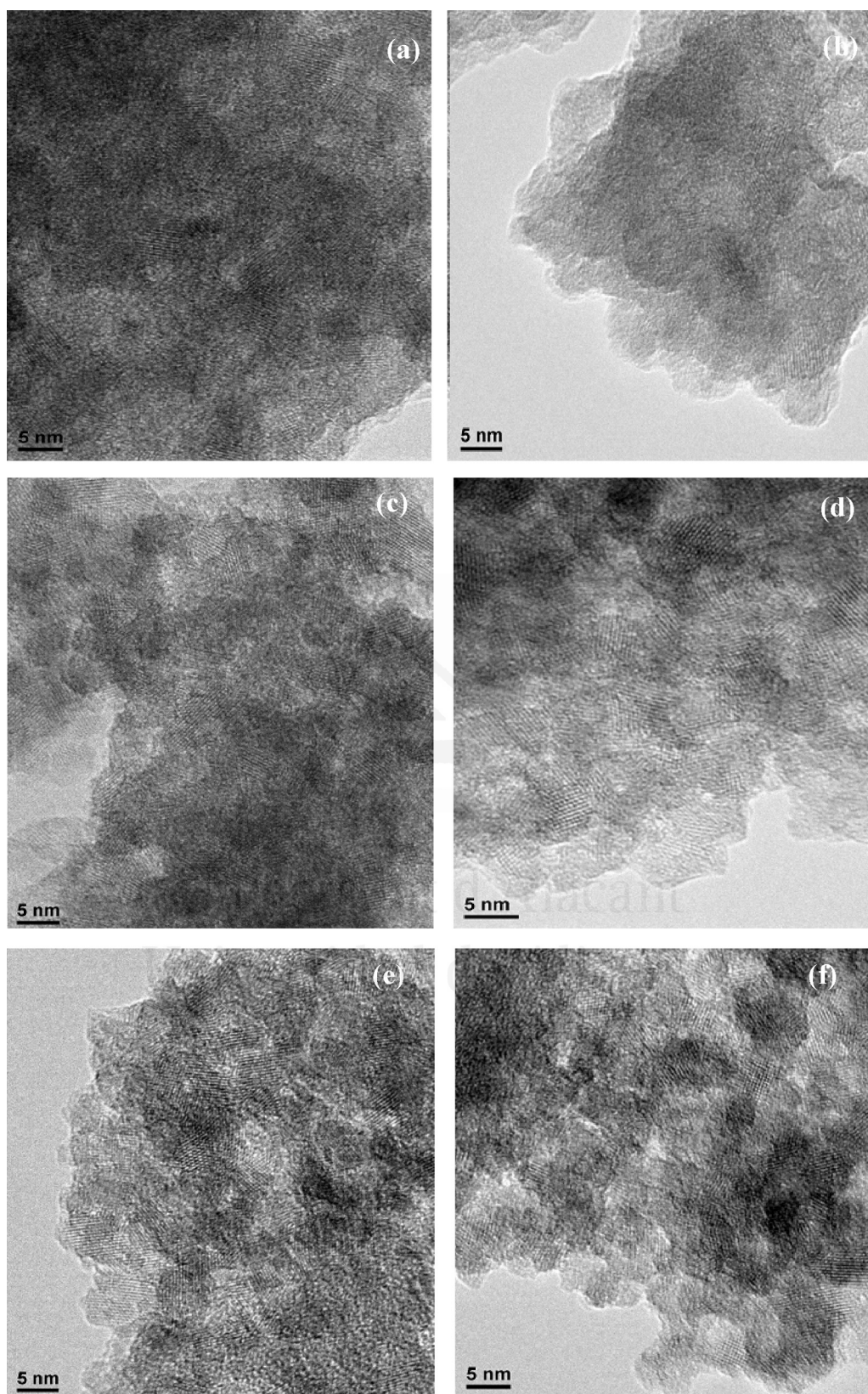


Fig. 4. TEM images of TiO_2 samples: (a) $\text{TiO}_2\text{-Cl-0}$, (b) $\text{TiO}_2\text{-I-0}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-Cl-Cl-20}$, (d) $\text{TiO}_2\text{-Cl-I-20}$, (e) $\text{TiO}_2\text{-I-Cl-20}$ and (f) $\text{TiO}_2\text{-I-I-20}$.

study in the case of the $\text{TiO}_2\text{-I-0}$, $\text{TiO}_2\text{-Cl-I-20}$ and $\text{TiO}_2\text{-I-I-20}$ samples: the range of the photoresponse is extended to the visible region with the use of HI acid. The action of iodine reduces the band gap energy by forming doping levels in the band gap of

TiO_2 . When evaluating the absorption change from halogens (Cl and I), we found that the range and intensity become better in visible region with increased molecular weight of elements from chlorine to iodine.

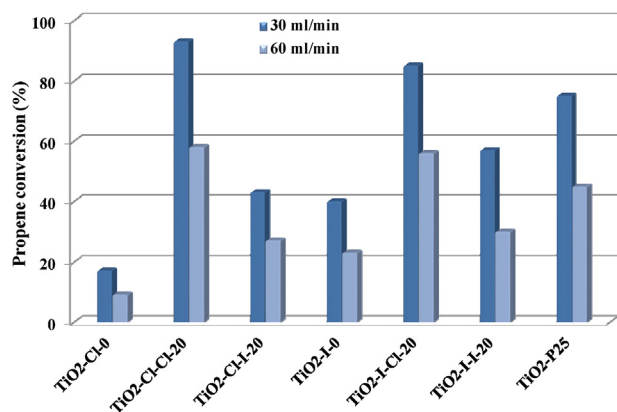


Fig. 5. Propene conversion (at 30 and 60 ml/min) using the different TiO₂ nanoparticles with the 365-nm UV-lamp.

3.4. TEM analysis

Transmission electron microscopy (TEM) was used to characterize the different samples. Fig. 4a and b shows TEM images of samples where the extraction–crystallization has been performed only with EtOH (samples TiO₂-Cl-0 and TiO₂-I-0). The low ordering degree of the TiO₂ structure for these two samples is confirmed. When these images are magnified (images not included), crystal planes that are randomly oriented across the particles can be detected. The presence of these crystalline phases was not observed in the XRD patterns because of the small size of the nuclei [49]. Therefore, it must be remarked that only some parts of the material have some structural ordering when ethanol is the agent used in the extraction–crystallization (samples TiO₂-Cl-0 and TiO₂-I-0), and hence their previously commented amorphous character deduced from XRD.

The TEM images of the TiO₂ nanoparticles prepared after extraction–crystallization step with HCl–EtOH or HI–EtOH are presented in Fig. 4c–f. These images confirm that the acid–EtOH treatment over TiO₂ favors crystallinity in all samples, in comparison to those samples where the extraction–crystallization was performed with ethanol. These results are in agreement with X-ray diffraction patterns, indicating the presence of anatase phase in all samples crystallized with acid–EtOH. The degree of crystallization of the TiO₂ and the size of the nuclei vary depending on the mixture of acid–EtOH used. In general, TEM analysis shows that when HCl is used in the synthesis of the xerogel, the resulting materials are quite crystalline. Let us remark the high crystallinity observed in TiO₂-Cl-Cl-20 (see Fig. 4c).

3.5. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles

The use of wavelengths in the range near the solar radiation is of great interest in photocatalysis since it would permit to avoid the use of artificial light for the oxidation of pollutants. In this sense, the present section analyses the use of a UV source with a maximum radiation peak at 365 nm for propene oxidation at low conversion (100 ppmv) in gas phase (air) and at ambient temperature in presence of all the different TiO₂ nanoparticles prepared in this work. The samples prepared have different properties (e.g., surface areas, anatase contents and crystalline sizes and energy band gaps), which will allow to analyze the importance of these variables in their photocatalytic performance. The efficiency of oxidation of propene is shown in Fig. 5.

It is clear that all the prepared materials are active. The samples prepared by ethanol in extraction–crystallization step (TiO₂-Cl-0

and TiO₂-I-0) present the lowest activities toward propene photooxidation with UVA lamp, although they have some activity (being TiO₂-I-0 more active than TiO₂-Cl-0). These results indicate that their similar high surface areas (465 m²/g; Table 1), higher than those for the rest of the prepared materials, and amorphous character (deduced from XRD; Fig. 2) are not beneficial for the oxidation of propene. On the contrary, the two samples prepared using HCl–EtOH in the extraction–crystallization step (TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20) are the most active ones, being both more active than the reference photocatalyst TiO₂-P25. Moreover, the activity of these samples remains constant for at least 40 h, what remarks their stability. This is an interesting result, not only because they possess higher activity than the reference TiO₂-P25 and because of using a 365-nm wavelength source, but also because the results show the importance of using HCl during the extraction–crystallization step, without the need of an additional heat treatment step.

Therefore, results from Fig. 5 remark that the specific surface area of the TiO₂ samples is not governing the photocatalytic oxidation of propene under the experimental conditions analyzed in this study, being the two samples treated by EtOH, that have similar specific surface areas, those presenting the lowest photocatalytic activities, although their specific surface areas are the highest ones. Hence other factors, including crystallinity related ones, might be explaining these results, mainly the anatase content and size, the light absorption efficiency and the electron–hole recombination processes.

Considering data from Tables 2 and 3, it can be observed that neither anatase content nor anatase crystalline size seems to be, in principle, responsible for the good activities of samples TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20 since these samples present lower anatase contents than samples TiO₂-I-I-20 and TiO₂-Cl-I-20 and anatase crystalline size for TiO₂-I-Cl-20 is larger than those for TiO₂-I-I-20 and TiO₂-Cl-I-20. The efficient photoresponse of the TiO₂ samples prepared with HCl–EtOH in the extraction–crystallization step, TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20, in comparison to the other samples, can be attributed to the fact that the wavelength of the lamp used (UVA, 365 nm) is appropriate for the electron excitation to the conduction band. Thus, it must be recalled that the absorption edge wavelength for these two samples is 402 and 409 nm, respectively, (see Table 3) and the more similar the wavelength of the radiation used and the energy band gap value, the more efficient the electron promotion [50].

The fact that TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20 present larger amorphous contributions, in the range of 20%, in comparison to TiO₂-I-I-20 and TiO₂-Cl-I-20, with amorphous contributions around 10%, could also be an advantage for diminishing the electron–hole recombination processes.

Despite the advantages commented in the literature regarding the fact that the use of hydriodic acid improves the photoresponse of the prepared samples in the visible light region [51–53], in the case of the samples extracted–crystallized with hydriodic acid, lower propene conversions are achieved than in the previous set of samples. Let us remember that all the samples extracted–crystallized with mixtures acid–ethanol present similar porosities and anatase crystalline phase, with some differences from the point of view of crystalline size and amorphous phase composition already mentioned. However, it must be remarked that the first absorption edge wavelengths for TiO₂-Cl-I-20 and TiO₂-I-I-20 are 561 and 606 nm, respectively, in contrast to 402 and 409 nm in TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20, respectively. This means that the electron–hole pairs generation process is more efficient for TiO₂-Cl-Cl-20 and TiO₂-I-Cl-20, and hence these samples show higher propene conversions.

4. Conclusions

Nanostructured TiO₂ photocatalysts have been synthesized by a new sol–gel synthesis route which consists of the treatment of TiO₂ xerogels with two types of acid–ethanol mixtures in two different steps, synthesis and extraction–crystallization at low temperature, 78 °C, and using Pluronic P123 as template.

The materials prepared by the use of HCl and HI solutions present surface areas ranging from 250 to 460 m²/g, with an important contribution of micro and mesoporosity, and different degrees of crystallinity depending on the experimental conditions used. When using pure ethanol in extraction–crystallization large surface area amorphous TiO₂ is obtained, whereas when using acid–ethanol mixtures very small size anatase crystals, ranging from 5 to 7 nm, are obtained.

The prepared samples exhibit significant photocatalytic activity for propene oxidation at low concentration (100 ppmv) in gas phase using UVA lamp. In particular, the use of HCl–EtOH mixture for the extraction–crystallization step provides the best photocatalytic properties, superior than the reference commercial P25 from Evonik (previously known as Degussa), due to the crystallinities and small anatase phase sizes and, especially, because of the similarity between radiation used, 365 nm, and the absorption edge wavelengths of these materials, 402–409 nm, confirmed by UV–vis spectra analysis, which provide very good photocatalytic performance.

Acknowledgements

M. Ouzzine thanks MAEC–AECID for a predoctoral fellowship. J.A. Maciá–Agulló acknowledges the assistance of the Spanish MCyT for their award of a Postdoctoral Juan de la Cierva contract. The authors thank Generalitat Valenciana (GVPRE/2008/004, PROMETEO/2009/047), FEDER, MINECO (MAT2010–15273) and Office of the Vice President for Research, Development and Innovation of University of Alicante (UAUSTI10–08) for financial support.

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [2] J.G. Yu, J.C. Yu, M.K.-P. Leung, W.K. Ho, B. Cheng, X.J. Zhao, J.C. Zhao, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 69–78.
- [3] M. Anpo, M. Takeuchi, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 505–516.
- [4] F.W. Lurmann, H.H. Main, Analysis of the ambient VOC data collected in the Southern California Air Quality Study, Report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, STI-99120–1161–FR, Contract no. A823–130, CA by Sonoma Technology, Inc, Santa Rosa, CA, February 1992.
- [5] C.F. Murphy, D.T. Allen, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 3785–3798.
- [6] F. Mühlberger, T. Streibel, J. Wieser, A. Ulrich, R. Zimmermann, *Analytic Chemistry* 77 (2005) 7408–7414.
- [7] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 298–309.
- [8] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 284–293.
- [9] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 601–609.
- [10] N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 377–383.
- [11] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 291–299.
- [12] M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 134 (2013) 333–343.
- [13] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735–758.
- [14] M. Schiavello, *Heterogeneous Photocatalysis*, vol. 3, Wiley, New York, 1997.
- [15] C.B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 145–156.
- [16] J. Owenstone, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 1325–1329.
- [17] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 10871–10878.
- [18] C.-C. Wang, Z. Zhang, J.Y. Ying, *Nanostructured Materials* 9 (1997) 583–593.
- [19] M. Grela, A.J. Colussi, *Journal of Physical Chemistry B* 100 (1996) 18214–18221.
- [20] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z.-C. Hu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 373–383.
- [21] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 185–196.
- [22] S. Sahni, S.B. Reddy, B.S. Murty, *Materials Science and Engineering: A* 452/453 (2007) 758–762.
- [23] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 184–188.
- [24] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 51–58.
- [25] W. Zhou, Q. Cao, S. Tang, *Powder Technology* 168 (2006) 32–36.
- [26] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, L.Z. Zhang, *Chemical Communications* 19 (2001) 1942–1943.
- [27] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 975–977.
- [28] J.G. Yu, J.C. Yu, *Chinese Journal of Chemistry* 21 (2003) 994–997.
- [29] J.G. Yu, J.C. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 607–613.
- [30] C.-C. Wang, Y. Ying, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3113–3120.
- [31] G.J.A.A. Soler-Illia, D. Grosso, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sánchez, *Materials Research Society Symposia Proceedings* 726 (2002) 243–248.
- [32] A.R. Liu, S.M. Wang, Y.R. Zhao, Z. Zheng, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 131–134.
- [33] Y.-Q. Wang, S.-G. Chen, X.-H. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 521–526.
- [34] D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, *Chemical Communications* 10 (2004) 1000–1001.
- [35] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, *Applied Surface Science* 256 (2009) 239–245.
- [36] D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1178–1187.
- [37] G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, A. Garcia, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 2485–2492.
- [38] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [39] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, in: P.A. Thrower (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, Marcel Dekker, New York, 1988, pp. 1–146.
- [40] H. Zhang, J.F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3481–3487.
- [41] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 179–182.
- [42] A.R. Gandhe, J.B. Fernandes, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 2953–2957.
- [43] H. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [44] P.K. Stoimenov, V. Zaikovski, K.J. Klabunde, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 12907–12913.
- [45] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269–271.
- [46] N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 24287–24293.
- [47] G. Liu, C.H. Sun, X.X. Yan, L. Cheng, Z.G. Chen, X.W. Wang, L.Z. Wang, S.C. Smith, G.Q. Lu, H.M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2822–2829.
- [48] X.T. Hong, Z.P. Wang, W.M. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y.Z. Yang, N. Ma, Y.J. Liu, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1548–1552.
- [49] B.L. Bischoff, M.A. Anderson, *Chemistry of Materials* 7 (1997) 1772–1778.
- [50] J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment* 38 (2003) 645–654.
- [51] Y. Ma, J.-W. Fu, X. Tao, X. Li, J.-F. Chen, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5046–5051.
- [52] V. Štengl, T.M. Grygar, *International Journal of Photoenergy* (2011), <http://dx.doi.org/10.1155/2011/685935>.
- [53] X. Hong, Z. Luo, J.D. Batteas, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2247–2249.

**CAPÍTULO VI. CARBON NANOFIBRES AS
SUBSTRATES FOR THE PREPARATION OF
TiO₂ NANOSTRUCTURED
PHOTOCATALYSTS**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Carbon nanofibres as substrates for the preparation of TiO₂ nanostructured photocatalysts

M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas*, A. Linares-Solano

Grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2012

Received in revised form 14 August 2012

Accepted 28 August 2012

Available online 5 September 2012

Keywords:

Titanium dioxide
Carbon nanofibres
Photocatalytic activity
Propene

ABSTRACT

Carbon nanofibres from different origins have been used as substrates for the preparation of TiO₂/CNF hybrid materials and TiO₂ nanofibres. The influence of the CNFs on the final properties of the prepared materials is analysed. The results show that the crystallinity of the CNFs used is the parameter that most influences the quality of the TiO₂ deposition. CNFs with low-to-moderate crystallinities are suitable for preparing TiO₂/CNF materials with a uniform TiO₂ coating and with interesting properties: high surface areas, close to 400 m²/g, and anatase phase. Additionally, TiO₂ nanofibres maintaining such anatase phase and an important surface area can be prepared from these uniform TiO₂/CNF hybrids by burning the CNFs. These TiO₂/CNF hybrid materials and TiO₂ nanofibres, having larger surface areas than similar materials prepared in a previous work using carbon nanotubes, are analysed as photocatalysts for the oxidation of propene at low concentration (100 ppmv) under UV light irradiation. The results show interesting photocatalytic activities (better for the hybrid materials than for the TiO₂ nanofibres), that can be further enhanced increasing the surface area and/or reaching a suitable anatase/rutile proportion.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

TiO₂ has been one of the most widely investigated and used materials over the past decades because it is nontoxic, easy to be made, inexpensive and chemically stable [1–3].

In recent years, TiO₂-based materials have attracted significant research attention due to their broad applications in the fields of water and air purification [4,5], hydrogen evolution [6], CO₂ photo-reduction [7], dye sensitised solar cells [8] and sensor devices [9]. However, the large band gap in TiO₂ and high recombination rate of the photogenerated electron/hole pairs hinder further applications in industry [10].

In the field of photocatalysis, many efforts have been attempted to improve activity of TiO₂. One of the alternatives studied is based on immobilising TiO₂ on different substrate materials [6–9,11–21], which mostly include carbon materials [6–9,11,13–17], but also glass [12] or zeolites [20,21]. Among the different carbon materials studied, carbon nanotubes (CNTs) have been the preferred ones [6–9,14–17] due to their extraordinary mechanical and electronic properties and because they can be semiconducting [22].

In addition, CNTs have good adsorption capacity and uniform pore structure [23], which is an advantage for photocatalytic applications. These TiO₂/CNT hybrid materials have exhibited better photocatalytic performance than pure TiO₂ [6,14–16] due to two positive effects of the carbon nanotubes; (i) they provide a surface area that prevents charge recombination by trapping photo-excited electrons generated from TiO₂ [14] and (ii) they have conducting properties that help the transfer of electrons from TiO₂ to CNTs, enhancing the oxidative reactivity [14].

Thus, in a recent study [16] we have obtained promising photocatalytic activity for a TiO₂/CNT hybrid material prepared by sol–gel method, although its resulting specific surface area was low. To improve these results another nanostructured carbon material, with higher surface area, e.g. carbon nanofibres, has recently been investigated for the preparation of TiO₂-based materials, with positive results [17–19]. However, the influence of the properties of the CNFs on the resulting TiO₂/CNF hybrid materials was not investigated.

The present paper deals with the following objectives: (i) the preparation of TiO₂/CNF hybrid materials, paying attention to the properties of the CNFs used as substrates, mainly their structural order, porosity and surface chemistry, (ii) the preparation of high surface area TiO₂ nanofibres from the synthesised TiO₂/CNF hybrid materials, and (iii) an analysis of the photocatalytic application of the samples prepared in this study, evaluated by the photocatalytic

* Corresponding author. Tel.: +34 965909350; fax: +34 965903454.
E-mail address: mlillo@ua.es (M.A. Lillo-Ródenas).

oxidation (PCO) of propene under UV irradiation carried out in the gas phase at low concentration (100 ppmv).

2. Materials and methods

2.1. Carbon nanofibres

Three commercial carbon nanofibres (CNFs) have been selected to study their influence as substrates on the preparation of the TiO₂/CNF hybrids: Gun-ei (Gun-ei Chemical Ind. Co. Ltd., Japan), Pyrograph III (Pyrograph Products Inc., Cedarville, OH, USA) and GANF (Grupo Antolín Ingeniería, Spain). These CNF materials will be referred to as Gun-ei, Pyrograph and GANF.

Additionally, GANF and Gun-ei nanofibres were oxidised with nitric acid. For such surface oxidation, pristine GANF and Gun-ei CNFs were in contact with a nitric acid solution (HNO₃, 4 M) under stirring for 2 h at room temperature. The ratio CNF/nitric acid solution was 1 g of CNF for 20 ml of the acid solution. These acid-treated CNFs, named Gun-ei-ox and GANF-ox, were washed with deionised water until pH value being neutral and dried in an oven at 100 °C for 24 h.

2.2. Synthesis of TiO₂/CNF hybrids

Five TiO₂/CNF hybrids were prepared by sol–gel route using tetrabutyl titanate (Ti(OBu)₄) as follows [24]: firstly, the CNFs (Gun-ei, Pyrograph, GANF, Gun-ei-ox and GANF-ox) were dispersed into ethanol by ultrasonication for 15 min, previously to the addition of Ti(OBu)₄. Then, after strong stirring at room temperature for 1 h, a mixture of HCl and ethanol was added drop wise into the suspension; the mixture was continuously stirred for 1 h. Finally, the TiO₂/CNF materials were prepared by filtering and drying at 100 °C for 24 h. This procedure was repeated for eight times. A final heat treatment at 300 °C in a muffle was performed to induce crystallinity in the TiO₂ samples. The TiO₂/CNF hybrid materials are labelled using the CNF substrate name (as an example, TiO₂/Gun-ei).

2.3. Synthesis of TiO₂ nanofibres

The TiO₂ nanofibres were synthesised from the previously prepared TiO₂/CNF hybrids by burning out the CNFs. Thus, the TiO₂/CNF hybrids were placed in a muffle and heated at 10 °C/min rate up to 450–550 °C for 3 h to remove the carbon nanofibres. The TiO₂ nanofibres were labelled as NF-TiO₂ followed by the name of the nanofibre that was previously used as substrate. As an example, NF-TiO₂-Gun-ei corresponds to TiO₂ nanofibres that have been prepared from TiO₂/Gun-ei burning Gun-ei CNFs in air.

2.4. Characterisation of the samples

The carbon nanofibres, TiO₂/CNF hybrid materials and TiO₂ nanofibres were characterised as follows: (1) their porous texture was analysed by nitrogen and carbon dioxide adsorption at –196 °C and 0 °C, respectively, using an Autosorb-6B apparatus from Quantachrome. BET surface area (S_{BET}) was calculated applying the BET equation to N₂ adsorption data [25]. Total micropore volume (porosity below 2 nm width, referred to as DR N₂) was determined by application of the Dubinin–Radushkevich equation to the N₂ adsorption data [25]. The narrow micropore volume (porosity below 0.7 nm width, referred to as DR CO₂) was determined by the application of the Dubinin–Radushkevich equation to the CO₂ adsorption data [26,27]; (2) the surface chemistry of the CNFs was studied by temperature programmed desorption (TPD) experiments carried out over the CNFs using a DSC-TGA equipment (Simultaneous DSC-TGA SDT 2960, TA Instruments) coupled to a

mass spectrometer (Thermostar, Balzers). In these experiments, 10 mg of sample were heated to 900 °C (heating rate 20 °C/min) under a helium flow rate of 100 ml/min; (3) the reactivity of the CNFs in air was analysed by thermogravimetric analysis (simultaneous DSC-TGA SDT 2960, TA Instruments), heating at 10 °C/min from room temperature to 900 °C; (4) their structures were characterised by powder X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns were recorded using a SEIFERT 2002 equipment as well as a Bruker D8 Advance (40 kV/40 mA) with Cu Kα (α = 1.54 Å) radiation. The scanning velocity was 2°/min and the 2θ range scanned ranged from 6° to 80°. The crystalline size of the different titanium dioxide crystalline phases was determined by the Scherrer formula, using a K factor of 0.93:

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where B is the crystalline size (nm); λ the wavelength of the radiation used, which is 1.54056 Å for Cu; β the full width at half maximum intensity (FWHM); and θ is the angle for the XRD maximum peak. (5) The sample morphology was studied by scanning electronic microscopy (SEM) using JEOL JSM-840 and transmission electron microscopy (TEM) using INCA Energy TEM100 equipment from OXFORD Instruments. Thus, SEM and TEM of the hybrid samples were used, among others, to determine if a homogeneous TiO₂ covering has been obtained. The measurement and calculation of mean diameters of the hybrid materials and TiO₂ nanofibres was performed by the software analysis. (6) The TiO₂ content in the hybrid materials was determined by burning some portion of these samples in a muffle up to 900 °C and comparing the weight of the samples before and after such burning step.

2.5. Experimental conditions for propene oxidation at low concentration

The photocatalytic activities of TiO₂/CNFs and TiO₂ nanofibres were evaluated by photocatalytic oxidation (PCO) of propene, which is one of the major sources of both outdoor (it is involved in vehicle emissions and in many industrial applications, such as in petrochemical plants and foundry operations) as well as of indoor air pollution. So far, few studies have been reported on the photocatalytic oxidation of propene in gas phase using TiO₂ [16,28–30,32], despite the fact that it is one of the main components of tobacco smoke [28,31].

The experimental system used was designed in our laboratory. It consists of a quartz reactor provided by AFORA where the photocatalyst bed is placed on quartz wool. A Philips UV lamp is placed parallel to the quartz reactor, at around 1 cm. The UV lamp radiation peak appears at 257.7 nm (UV-C). The commercial reference of the lamp is TUV 8W FAM. The couple quartz reactor-lamp is surrounded by a cylinder covered by tinfoil. A scheme of this system is detailed elsewhere [32].

The weight of photocatalyst used in these experiments was 0.11 g for the TiO₂ nanofibres and, for comparison purposes, different TiO₂/CNF sample weights were used to maintain a constant 0.11 g mass of TiO₂.

These photocatalysts were used for the oxidation of propene at 100 ppmv in air at room temperature, 25 °C. Two flow rates of the propene stream, 30 and 60 ml/min (STP), were tested. These flow rates were controlled by automated mass flow-controllers (Brook Instruments). After suitable calibrations, a mass spectrometer (Balzers, Thermostar GSD 301 01) coupled to the outlet of the reactor bed follows the evolution of the concentration of propene in the outlet gas with time. The experiments were repeated at least

Table 1
Characterisation of the carbon nanofibres.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	DR N_2 (cm^3/g)	DR CO_2 (cm^3/g)	CO ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	CO_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
Pyrograph	44	0.02	0.00	344	340
GANF	178	0.06	0.03	548	409
Gun-ei	493	0.21	0.25	1678	900

two times for checking reproducibility. Propene conversion was calculated using the following expression:

$$\text{Propene conversion (\%)} = \frac{C_{\text{initial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{stationary C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{initial C}_3\text{H}_6}} \times 100 \quad (2)$$

where $C_{\text{initial C}_3\text{H}_6}$ is the initial propene concentration, 100 ppmv, and $C_{\text{stationary C}_3\text{H}_6}$ is the stationary propene concentration in the photocatalyst bed outlet gas when the UV source is switched on.

The amount of CO_2 after the oxidation was quantified by mass spectrometry, using a calibrated CO_2 -cylinder with a concentration of 300 ppmv.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of the CNFs

As detailed in the experimental section, three carbon nanofibres were selected for preparation of the TiO_2/CNF samples. Table 1, which summarises the textural characteristics and the surface chemistry of the three pristine CNFs, shows that the samples strongly differ in terms of surface areas, microporosity and oxygen surface chemistry, being samples Gun-ei and Pyrograph the two extreme ones. Gun-ei presents the largest porosity, surface area and oxygen content, whereas Pyrograph is the one with lowest porosity, surface area and oxygen content.

Fig. 1 shows adsorption/desorption isotherms of N_2 at -196°C for the three CNFs. Gun-ei and Gun-ei-ox CNFs show type I isotherms, according to IUPAC classification [33] and their shapes indicate that these materials contain an important amount of narrow micropores. Fig. 1 also shows that Pyrograph and GANF have type II isotherms with H3 hysteresis cycles (according to IUPAC classification) [33]. These isotherms indicate that these materials are non-porous or macroporous. The presence of H3 hysteresis is due to the presence of some mesoporosity.

Fig. 2 shows the XRD patterns of the three pristine CNFs. The X-ray diffractogram of GANF and Pyrograph present two main peaks centred at 2θ values of 26.5° and 44° , which correspond to (002) and (101) set of planes of graphite, respectively, having sample GANF sharper peaks than Pyrograph. Additionally, the (002) peak of Pyrograph is asymmetric. Contrarily, the XRD patterns of Gun-ei

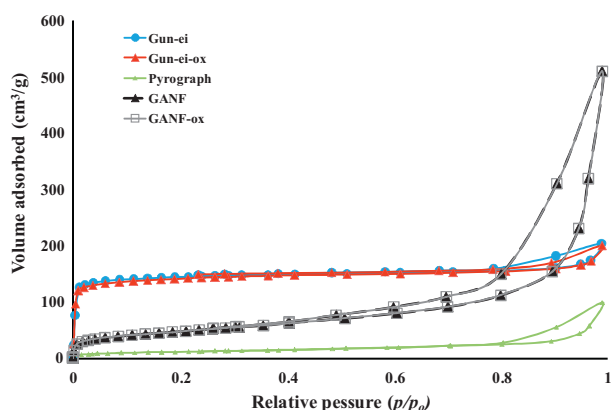


Fig. 1. Adsorption–desorption isotherms of N_2 at -196°C on the original CNF substrates, Gun-ei, Gun-ei-ox, Pyrograph, GANF and GANF-ox.

do not show peaks (or bands), indicative of its amorphous structural character. Thus, from the XRD patterns it can be concluded that the structural order increases from Gun-ei to Pyrograph and to GANF, as it has been previously reported [34].

3.2. Morphology of the prepared TiO_2/CNF samples

TiO_2/CNF hybrid materials have been prepared by the sol–gel method already described, using the three pristine CNFs as substrates. The morphology of the prepared hybrids was investigated with transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 3a–c).

Fig. 3 shows that TiO_2 is more homogeneously and densely spread on the surfaces of Gun-ei and Pyrograph than in the most crystalline nanofibres, GANF. These results seem to indicate that neither porosity nor surface chemistry are the parameters most influencing the homogeneity of the TiO_2 layer deposited on the CNFs, since GANF nanofibres present intermediate porosity and surface chemistry values (between those of Pyrograph and Gun-ei). Contrarily, the structural order seems to be the key parameter for achieving a uniform deposition of TiO_2 . A high structural order, as in the case of GANF, makes difficult a homogeneous covering of the nanofibres by TiO_2 .

For $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$ and $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$ the TiO_2 weight percentages are 27 and 43 wt.%, respectively, determined by TG analysis up to 900°C in air. In the case of TiO_2/GANF , the weight percentage of TiO_2 is 86 wt.%, which indicates that a much larger amount of TiO_2 is deposited in this most ordered nanofibre, although not forming a uniform deposited layer of TiO_2 . Additionally, and in agreement with previous results, it can be concluded that crystallinity of the CNF support induces the largest amount of TiO_2 deposited, but does not favour the formation of a uniform layer of TiO_2 over the nanofibres.

3.3. $\text{TiO}_2/\text{CNF-ox}$ samples

Because a uniform layer of TiO_2 covering on the GANF nanofibres could not be obtained, pre-oxidation of these carbon nanofibres (samples GANF-ox) has been carried out trying to improve the covering. For comparative purpose, the sample Gun-ei has also been oxidised as well (Gun-ei-ox). These two oxidised samples were

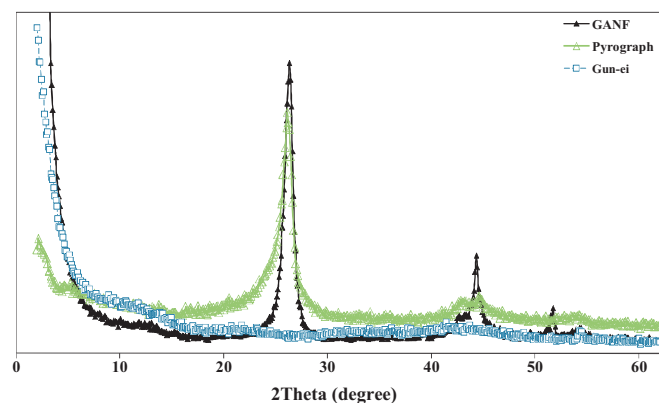


Fig. 2. X-ray diffractograms of pristine CNFs: GANF, Pyrograph and Gun-ei.

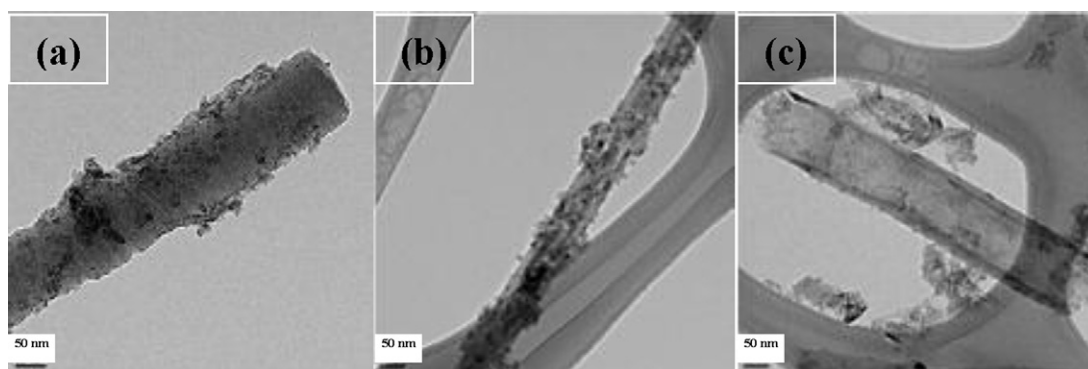


Fig. 3. TEM images of (a) $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$; (b) $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$; and (c) TiO_2/GANF .

used as substrates, following the same procedure as in the case of the pristine CNFs, for preparing TiO_2/CNF hybrid materials.

The results of the TEM analysis are shown in Fig. 4. It can be seen that in the case of GANF-ox (Fig. 4a) there is no improvement in the uniformity of the TiO_2 covering in relation to pristine GANF (Fig. 3c). Additionally, some TiO_2 aggregations can be observed, although the total TiO_2 content deposited is similar as that in the GANF sample. In the case of Gun-ei-ox, as also happens with Gun-ei, a homogeneously spread layer of TiO_2 was deposited on the CNF substrate. The different behaviour of these two oxidised nanofibres indicates that structural order (much higher for GANF-ox than for Gun-ei-ox) has more influence than the oxygen surface groups in getting a uniform TiO_2 layer.

The average diameters obtained from the analysis of TEM images for the hybrid materials with uniform TiO_2 dispersion ($\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$ and $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$) are 176 and 97 nm, with standard deviations of 44 and 11 nm, respectively. Such average diameter increases with oxidation reaching, as an example, a value of 213 ± 52 nm in the case of $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$. This increase agrees with the observation that the amount of TiO_2 in the $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$ sample is a bit larger than that for $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$ (37 and 27 wt.%, respectively). Thus, the additional surface oxygen functional groups created during oxidation favour TiO_2 deposition.

The TEM values for the outer fibre diameters agree reasonably well with those obtained from SEM. As an example, in the case of $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$, SEM analysis gives mean diameters of 117 ± 21 nm. Considering that GANF and GANF-ox do not lead to uniform TiO_2 layers, these two TiO_2/CNF materials have not been further studied.

3.4. Thermogravimetric analysis

Once observed that a homogeneous layer of TiO_2 can only be obtained on two of the three CNFs used, the reactivity in air of

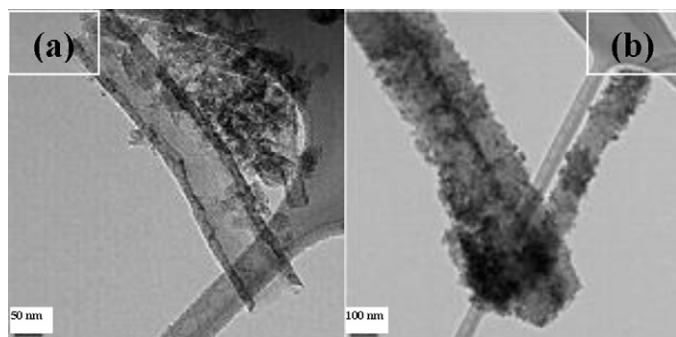


Fig. 4. TEM images of (a) $\text{TiO}_2/\text{GANF-ox}$ and (b) $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$.

Pyrograph and Gun-ei has been studied. Such study is important considering that to produce TiO_2 nanofibres the CNF substrate needs to be removed and the temperature for such burning is an important parameter to be analysed. Fig. 5 shows the TGA curves in air of the Gun-ei and Pyrograph nanofibres from room temperature to 900°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

The results of the TG analysis of the CNFs indicate that the Gun-ei nanofibres start to burn in air at lower temperatures than in the case of Pyrograph nanofibres, in agreement with their much lower structural order. From these results, our first attempt was, for both samples, an air burning treatment at 450°C for 3 h. Under such conditions, only the CNFs from the $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$ and $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$ hybrids were totally burnt, whereas there was some carbon remaining in the case of $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$ (this was determined by an additional heat-treatment in a muffle up to 900°C). Hence, for the $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$ sample, a higher temperature was used; 550°C for 3 h, which leads to the total Pyrograph CNF removal.

3.5. TiO_2 nanofibres

Using the above indicated burning procedure, the carbon nanofibres were completely removed, leading to 100% TiO_2 samples. The morphology of the resulting TiO_2 materials, shown in Figs. 6 and 7, clearly confirms the nanotubular morphology of the obtained TiO_2 nanofibres.

These TEM images allow observing that TiO_2 nanofibres result from the growth of TiO_2 on a CNF substrate material and the subsequent burning of the CNFs in air. The mean diameters of the TiO_2 nanofibres, obtained from TEM analysis, are around 126 for Gun-ei

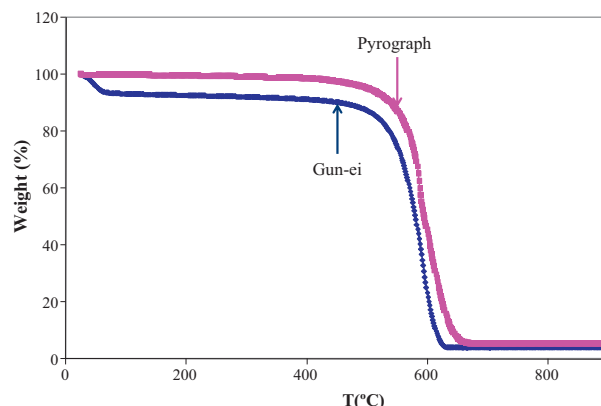


Fig. 5. TG curves of carbon nanofibres used as substrates: Gun-ei and Pyrograph .

Table 2
Textural properties of the TiO₂/CNF materials, TiO₂ contents and estimated BET surface areas.

Samples	S _{BET} (m ² /g)	DR N ₂ (cm ³ /g)	DR CO ₂ (cm ³ /g)	TiO ₂ (wt.%)	S _{BET} TiO ₂ ^a (m ² /g)
TiO ₂ /Pyrograph	112	0.05	0.02	43	202
TiO ₂ /Gun-ei-ox	358	0.16	0.17	37	191
TiO ₂ /Gun-ei	375	0.17	0.18	27	181

^a Estimated from Eq. (3).

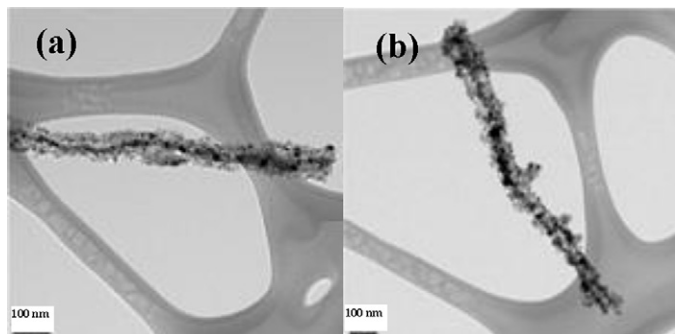


Fig. 6. TEM images of nanofibres of TiO₂ obtained from air burning of the TiO₂/CNF hybrid materials: (a) Gun-ei (3 h at 450 °C) and (b) Pyrograph (3 h at 550 °C).

CNF and 90 nm for Pyrograph CNF, with standard deviations of 27 and 14 nm, respectively.

Fig. 7a shows a detail of a SEM image of NF-TiO₂-Pyrograph with a central hollow. It can be seen that the nanofibre morphology remains after burning the Pyrograph CNF of the hybrid material. Its average diameter obtained from SEM is 101 ± 21 nm, a mean diameter which is in very good agreement with that obtained from TEM analysis.

SEM confirms the central hollows in the TiO₂ nanofibres prepared from Gun-ei-ox, with a mean diameter of 195 ± 58 nm, and that the nanotubular morphology of Gun-ei nanofibre is maintained after burning, (see Fig. 7b), with a mean diameter of 197 ± 59 nm.

3.6. Characterisation of the porous texture of TiO₂/CNF hybrids and TiO₂ nanofibres

Surface areas of the TiO₂/CNF materials and TiO₂ nanofibres are compiled, respectively, in Tables 2 and 3. BET surface areas (S_{BET}) and porous textures were determined by N₂ adsorption at –196 °C and CO₂ adsorption at 0 °C.

Table 2 shows the surface area and content of TiO₂ in TiO₂/Gun-ei, TiO₂/Gun-ei-ox and TiO₂/Pyrograph hybrid materials. Compared with original CNFs (Table 1), the surface area and the volume of micropores in TiO₂/Gun-ei and TiO₂/Gun-ei-ox are lower than

Table 3
Textural properties of the TiO₂ nanofibres.

Samples	S _{BET} (m ² /g)	Heat treatment temperature (°C)	TiO ₂ (wt.%)
NF-TiO ₂ -Gun-ei	29	450	100
NF-TiO ₂ -Gun-ei-ox	32	450	100
NF-TiO ₂ -Pyrograph	43	550	100

those of the two CNFs used as supports. However, in the case of Pyrograph the surface area of TiO₂/Pyrograph is significantly larger than that of Pyrograph support, which indicates that the supported titania has larger surface area than the Pyrograph CNF, as it can be confirmed next.

The BET specific surface area (S_{BET}) of the titania supported in all materials was estimated from the area of the hybrid material (TiO₂/CNF) and the area of original carbon nanofibres (CNF), considering the content of titania in the starting materials, according to Eq. (3):

$$S_{\text{BET}(\text{TiO}_2/\text{CNF})} = \frac{S_{\text{CNF}}X_{\text{CNF}} + S_{\text{TiO}_2}X_{\text{TiO}_2}}{100} \quad (3)$$

where S_{BET(TiO₂/CNF)}, S_{CNF} and S_{TiO₂} are the specific surface areas of the hybrid materials (TiO₂/CNF), carbon nanofibres and supported TiO₂, respectively, and X_{CNF} and X_{TiO₂} are the weight percentages of the two components in each hybrid material. From this equation the estimated surface area of titania in the hybrid materials from Table 2 (S_{BET} TiO₂) was obtained.

It can be seen that only in the case of Pyrograph the estimated TiO₂ surface area (202 m²/g) is higher than the surface area of the support (112 m²/g). Also, it can be seen that estimated surface areas of TiO₂ in all hybrid materials, independently of the CNFs used and of their large surface area range (44–493 m²/g), are similar, and around 190–200 m²/g.

Following the same procedure of synthesis of the hybrid materials but without using the support, TiO₂ nanoparticles were obtained with a similar surface area (238 m²/g) than those estimated from Eq. (3) for TiO₂ in all the hybrid materials. This implies that the presence of the carbon nanofibres does not strongly modify the surface area of the supported titanium dioxide.

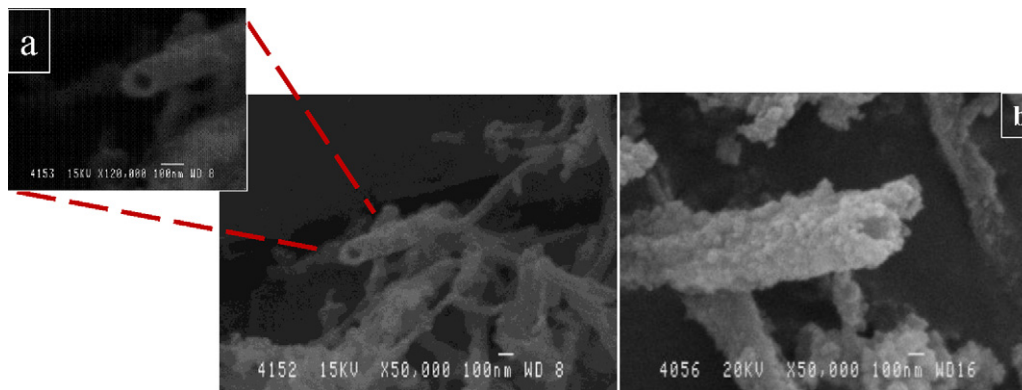


Fig. 7. SEM images showing the TiO₂ nanofibres obtained from the hybrid materials: (a) TiO₂/Pyrograph and (b) TiO₂/Gun-ei-ox, after burning Pyrograph at 550 °C and Gun-ei-ox at 450 °C for 3 h in air, respectively.

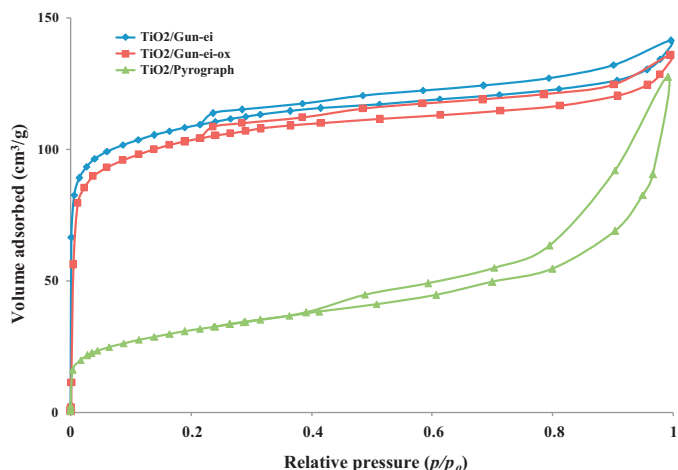


Fig. 8. Adsorption–desorption isotherms of N_2 at -196°C on TiO_2 /CNF hybrid materials prepared with uniform TiO_2 deposition.

Fig. 8 shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms at -196°C for the hybrid materials. TiO_2 /Gun-ei and TiO_2 /Gun-ei-ox show an isotherm of type I, indicating the presence of a microporous structure. In the case of TiO_2 -Pyrograph, a type II isotherm with some mesopores was obtained. In comparison with original carbon nanofibres (Fig. 1) it can be observed, as commented above, that TiO_2 /Gun-ei and TiO_2 /Gun-ei-ox show lower nitrogen adsorbed volumes than pristine Gun-ei or Gun-ei-ox, whereas the TiO_2 /Pyrograph sample has higher adsorption capacity than pristine Pyrograph sample.

Fig. 9 shows the adsorption–desorption isotherms of N_2 at -196°C for TiO_2 nanofibres. All are type II isotherms with H3 hysteresis cycle, according to IUPAC classification [33]. The presence of H3 hysteresis is due to the presence of some mesoporosity. The specific surface areas of the synthesised TiO_2 nanofibres are in the range between 29 and $43\text{ m}^2/\text{g}$ (see Table 3).

Table 3 shows the porosity characterisation of the TiO_2 nanofibres prepared by air combustion of the different TiO_2 /CNF composite samples.

The specific surface areas of the TiO_2 nanofibres prepared in this work are three times larger than for TiO_2 nanotubes prepared using carbon nanotubes as substrates in a previous work [16], which is important for the photocatalytic activity of these materials [33–36], and for most applications in which these materials can be applied for [37,38].

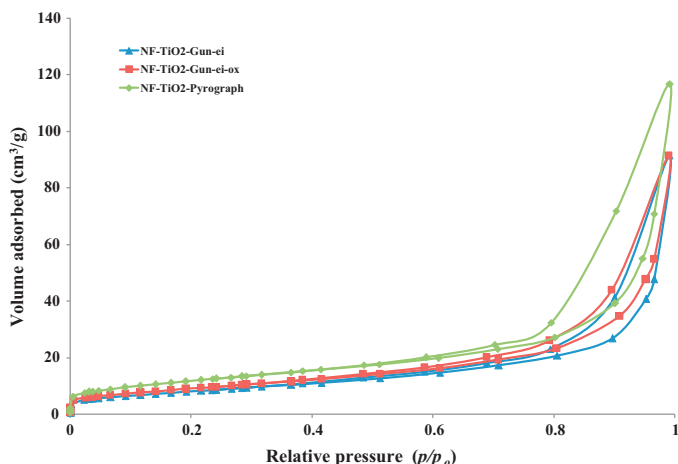


Fig. 9. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of TiO_2 nanofibres.

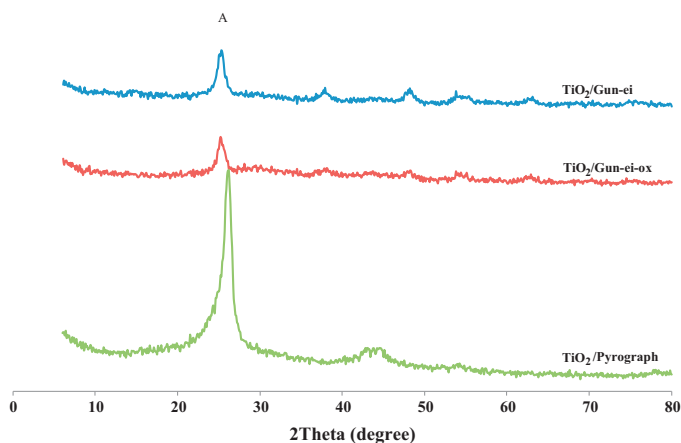


Fig. 10. XRD patterns for the TiO_2 /CNF materials.

3.7. Crystalline phase characterisation

The crystalline phase composition of the TiO_2 -based materials is very important from the point of view of photocatalytic activity [39]. Crystalline titanium dioxide can be present in three main phases: anatase, rutile and brookite [39], being anatase and rutile the most important ones for photocatalysis studies. Previous studies have proved that anatase is more active than rutile from a photocatalytic point of view [4,16,39].

The diffractograms of hybrid materials (TiO_2 /CNF) prepared by sol–gel method and treated at 300°C in air to induce TiO_2 crystallinity are presented in Fig. 10. The diffraction peaks of all materials (TiO_2 /Gun-ei, TiO_2 /Gun-ei-ox and TiO_2 /Pyrograph) are mostly related to the presence of anatase phase in all hybrid materials. However, the main anatase peak in the XRD patterns of the TiO_2 /Pyrograph hybrid material overlaps with the largest reflection peak of Pyrograph nanofibres, and it is hard to deduce the crystalline size of anatase for TiO_2 /Pyrograph. The average size of the crystallites for the hybrid materials TiO_2 /Gun-ei and TiO_2 /Gun-ei-ox was estimated from the main anatase XRD peak to be $\sim 9\text{ nm}$.

The presence of anatase phase indicates that these materials would be, in principle, photocatalytically active [4].

Fig. 11 shows the XRD patterns of the resulting TiO_2 nanofibres (heat-treated in air at 450°C and 550°C to remove the carbon nanofibres). These patterns show the absence of the d_{002} diffraction peak in the corresponding XRD pattern of Pyrograph nanofibres. Similarly to the hybrid materials (TiO_2 /CNFs), all sharp peaks observed in the XRD patterns of TiO_2 nanofibres belong to anatase

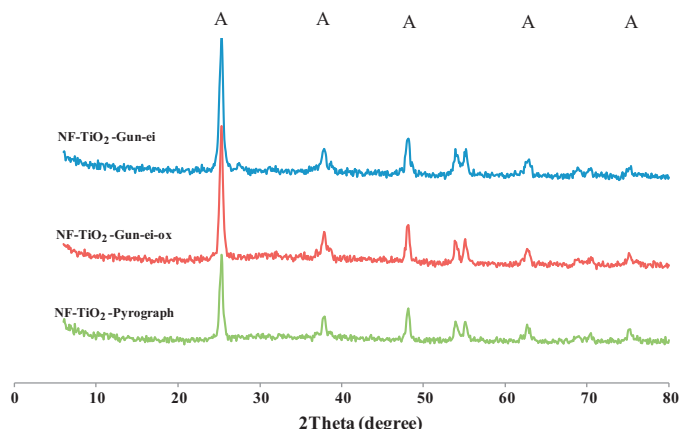


Fig. 11. XRD patterns for the TiO_2 nanofibres.

Table 4
Conversion of propene (100 ppmv) by TiO₂/CNFs and TiO₂-nanofibres, using two stream flow rates: 30 and 60 ml/min.

Samples	Conversion at 30 ml/min (%)	Conversion at 60 ml/min (%)
TiO ₂ /Gun-ei	28	14
NF-TiO ₂ -Gun-ei	24	9
TiO ₂ /Gun-ei-ox	43	36
NF-TiO ₂ -Gun-ei-ox	30	15
TiO ₂ /Pyrograph	34	25
NF-TiO ₂ -Pyrograph	23	9

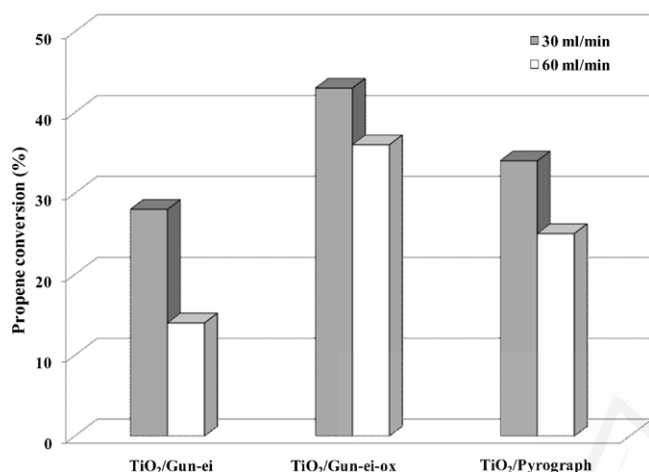


Fig. 12. Oxidation of propene by hybrid materials using two flow rates (30 and 60 ml/min).

phase (diffraction peaks of anatase (JCPDS no. 21–1272) appear at 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.7° and 70.4°).

As expected, the thermal treatment over the hybrid materials (performed at 450 °C or 550 °C), performed for obtaining TiO₂ nanofibres results in an increase in the crystallinity and average crystal size. The mean anatase crystalline sizes was estimated applying the Scherrer formula to the main XRD peak ($2\theta = 25.3$), resulting about 17–19 nm for all the samples.

3.8. Photocatalytic activity for propene oxidation at low concentration

Photocatalytic experiments were performed by passing the propene stream through the photocatalyst bed until propene concentration in the outlet stream equalled the inlet concentration. Then, the UV-light was switched on and the decrease in the propene concentration over time was recorded. The results of photocatalytic activity of propene at 100 ppmv of all samples are shown in Table 4 for the two flow rates, 30 and 60 ml/min.

From Table 4 it can be seen that: (i) all TiO₂ samples prepared in this work are considerably active due to the presence of anatase phase in all of them, (ii) their photocatalytic activity increases in the order: NF-TiO₂-Pyrograph ≤ NF-TiO₂-Gun-ei < TiO₂-Gun-ei-ox < TiO₂/Pyrograph < TiO₂/Gun-ei-ox, (iii) all the hybrid materials are more active than their corresponding TiO₂ nanofibres, (iv) the CNFs oxidation enhances the photocatalytic activity of the hybrid materials, being the sample TiO₂/Gun-ei-ox the most active one, as shown in Fig. 12, and (v) the photocatalytic activity decreases, as expected, when the flow rate increases.

The amount of CO₂ generated in the oxidation of propene has been quantified and compared with the oxidised propene. Thus, the ratio mol of CO₂ generated/mol of propene oxidised is around 3 in all the experiments, which indicates total mineralisation of the oxidised propene to carbon dioxide and water, according to

previously published results dealing with propene oxidation [16,28,29,32].

The data of Table 4 reveal, independently of the flow rate used, the important and beneficial role played by the CNFs of the hybrid materials in their resulting photocatalytic activity. In addition of their suitable thermal and electrical conducting properties, that help the transfer of electrons from TiO₂ to CNF enhancing the photocatalytic oxidative reactivity, the CNFs surface area is also useful. Two are the main advantages of the presence of CNFs: (i) they act as adsorbents that concentrate the molecules to be oxidised and (ii) they act as dispersing agents, stabilising the TiO₂ particles and preventing their agglomeration. As a result, the presence of CNFs in hybrid materials, compared with the NF-TiO₂ materials, provides higher photocatalytic activity.

A comparative study of the effect of the different CNFs used can be seen in Fig. 12, that displays the photocatalytic activity of the three hybrid materials; TiO₂/Gun-ei, TiO₂/Gun-ei-ox, TiO₂/Pyrograph. It can be observed that the photocatalytic activity for the oxidation of propene at low concentration (100 ppmv) of TiO₂/Gun-ei is the lowest, whereas that for TiO₂/Gun-ei-ox is the largest one, being this sample even more active than TiO₂ carbon hybrids prepared in a previous work [16] using carbon nanotubes.

The larger photocatalytic activity of TiO₂/Pyrograph in relation to TiO₂/Gun-ei cannot be attributed to the hybrid's surface area, which is three times lower for TiO₂/Pyrograph than for TiO₂/Gun-ei (Fig. 8 and Table 2). Its higher activity could be due to several reasons: (i) to the slightly larger TiO₂ surface area in TiO₂/Pyrograph and/or to a smaller anatase crystalline phase in TiO₂/Pyrograph, (ii) to the presence of a larger volume of mesopores in the Pyrograph CNF, that would enhance the migration of the molecules of propene adsorbed on the TiO₂ surface, favouring propene oxidation and/or (iii) to its higher degree of crystallinity (Fig. 2) and hence of conductivity.

It is well known that the photocatalytic reaction occurs on the surface of the catalysts, and recombination of the photogenerated electrons and holes is very fast, so interfacial charge carrier transfer is possible only when the donor or acceptor is pre-adsorbed before the photocatalytic reaction.

The higher photocatalytic activity of TiO₂/Gun-ei-ox compared to TiO₂/Gun-ei cannot be attributed to their surface areas, since both are quite similar. It may be attributed to large quantities of highly reactive radicals, including the hydroxyl radical •OH, that lead to a more uniformly covered and active TiO₂ photocatalyst.

Considering the fact that TiO₂/Pyrograph presents higher activity than TiO₂/Gun-ei, it would have been very interesting to oxidise Pyrograph and prepare the corresponding hybrid material. Unfortunately, we ran out of sample and we could not perform such tests. Nevertheless, we could do it with another Pyrograph sample, with smaller BET surface area, that will be refer to as Pyrograph-b, from which we could obtain the following conclusions:

- A uniform TiO₂ layer can be obtained on Pyrograph-b using the procedure already explained.
- Oxidation of Pyrograph-b leads to a material that can be used for preparing a TiO₂/Pyrograph-b-ox hybrid material with uniform TiO₂ deposition and slightly larger TiO₂ content than when Pyrograph-b is used as support.
- Photocatalytic activity of TiO₂/Pyrograph-b-ox is larger than that of TiO₂/Pyrograph-b.

These results confirm Pyrograph as a very good support for our photocatalytic application, possibly due to its moderate crystallinity and textural characteristics.

In relation to the photocatalytic results of the TiO₂ nanofibres obtained by thermal treatment in air of the hybrid materials, it was shown (in Table 4) that they are lower than those of their

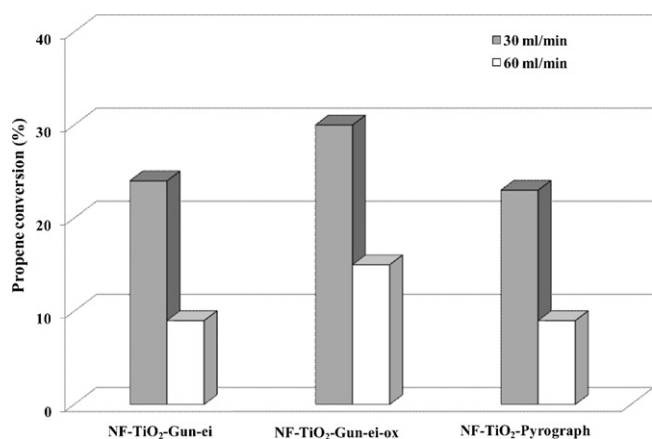


Fig. 13. Oxidation of propene using two flow rates (30 and 60 ml/min) for the TiO₂ nanofibres.

corresponding hybrid materials. Fig. 13 compares the photocatalytic activities of these NF-TiO₂ materials. From the figure it can be seen again that NF-TiO₂-Gun-ei-ox, in comparison to the other TiO₂ nanofibres prepared, presents the highest activity. This might be probably due to the surface functional groups generated by oxidation, which could be preserved after burning the CNFs in the hybrid material (TiO₂/Gun-ei-ox).

Interestingly, in comparison with a previous work [16] dealing with CNTs, the use of CNFs gives better photocatalytic activities. Since both CNTs and CNFs present similar TiO₂ anatase phases, it can be deduced that the greater surface area of the CNFs is a key variable. Further activity enhancements will require to work on the use of higher surface area CNFs and on modifying the anatase–rutile ratio, according to previous results that show that anatase with a small percentage of rutile is more active than pure anatase, as it is the case in Degussa P25 [40–42].

4. Conclusions

This study shows that anatase TiO₂/CNF hybrid materials and anatase TiO₂ nanofibres can be obtained successfully by sol–gel synthesis using carbon nanofibres as substrate materials and titanium alkoxide as TiO₂ precursor, being the characteristics of the CNFs important for the characteristics of the TiO₂ covering on the CNFs. Thus, a dense and homogenous layer of TiO₂ can be obtained only when CNFs with low or moderate crystallinity (Gun-ei and Pyrograph) are used as substrates, but not when a high crystallinity CNF (GANF) is used. An oxidation of the CNFs prior to TiO₂ deposition leads to an increase in the total TiO₂ amount deposited, in comparison to pristine CNFs. Additionally, for the pristine CNFs where a uniform TiO₂ layer is obtained (Pyrograph and Gun-ei), an oxidation treatment also leads to a uniform TiO₂ deposition. However, oxidation of GANF does not lead to a support that is able to get a uniform TiO₂ layer, in the conditions used in the present study.

An explanation that can help to understand why only amorphous carbon nanofibres lead to a homogeneous TiO₂ covering can be based on the fact that the amorphous carbon nanofibres have more defects than the more crystalline ones. Defects of the amorphous carbon nanofibres would be the nucleation points for the TiO₂ deposition, and considering the larger amount of defects all along the surface of the amorphous carbon nanofibres, a more homogeneous layer of TiO₂ would be obtained on such supports. On the contrary, the crystalline CNFs have less defects, and TiO₂ is deposited only on them in a first step and, subsequently, on the deposited titanium dioxide, leading to coverings as those obtained in the present work on crystalline CNFs.

The removal of the carbon nanofibres in hybrid materials (TiO₂/CNFs) with uniform TiO₂ layer by combustion leads to TiO₂ nanofibres with small crystal size of anatase and high surface area, compared to TiO₂ nanotubes obtained in a previous study.

The prepared materials have shown a significant photocatalytic activity, being the composite materials the most interesting materials amongst those prepared, due to the role of carbon nanofibres in the stability of the small crystalline size of anatase and in the adsorption of the pollutants to be oxidised. The photocatalytic activity can be further improved by increasing the surface area of the prepared materials and trying to have a mixture of anatase and rutile with a similar ratio than in TiO₂-P25.

Acknowledgments

M. Ouzzine thanks MAEC-AECID for a predoctoral fellowship. The authors thank Generalitat Valenciana (GVPRE/2008/004, Prometeo/2009/047 and FEDER), and Office of the Vice President for Research, Development and Innovation of University of Alicante (UAUSTI10-08) for financial support.

References

- [1] H.G. Yang, C.C. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, et al., *Nature* 453 (7195) (2008) 638–641.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (5358) (1972) 37–38.
- [3] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, T. Kipp, R. Cingolani, et al., *Journal of the American Chemical Society* 130 (33) (2008) 11223–11233.
- [4] M. Inagaki, T. Imai, T. Yoshikawa, B. Tryba, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (4) (2004) 247–254.
- [5] G. Cappellotti, S. Ardizzone, C.L. Bianchi, S. Gialanella, A. Naldoni, C. Pirola, et al., *Nanoscale Research Letters* 4 (2) (2009) 97–105.
- [6] B. Ahmmed, Y. Kusumoto, S. Somekawa, M. Ikeda, *Catalysis Communications* 9 (6) (2008) 1410–1413.
- [7] X.-H. Xia, Z.-Y. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *Carbon* 45 (4) (2007) 717–721.
- [8] T.Y. Lee, P.S. Alegaonkar, J.-B. Yoo, *Thin Solid Films* 515 (12) (2007) 5131–5135.
- [9] M. Sánchez, R. Guirado, M.E. Rincón, *Journal of Materials Science – Materials in Electronics* 18 (11) (2007) 1131–1136.
- [10] L.-R. Hou, C.-Z. Yuan, Y. Peng, *Journal of Hazardous Materials* 139 (2) (2007) 310–315.
- [11] P. Fu, Y. Luan, X. Dai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221 (1–2) (2004) 81–88.
- [12] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (1–3) (2004) 241–246.
- [13] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (4) (2003) 427–433.
- [14] Y. Xie, S.H. Heo, S.H. Yoo, G. Ali, S.O. Cho, *Nanoscale Research Letters* 5 (3) (2010) 603–607.
- [15] B. Gao, G.Z. Chen, G.L. Puma, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (3–4) (2009) 503–509.
- [16] N. Bouazza, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, D. Eder, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (3–4) (2009) 377–383.
- [17] G. Hu, X. Meng, X. Feng, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, *Journal of Materials Science* 42 (17) (2007) 7162–7170.
- [18] S. Kim, S.K. Lim, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (1–2) (2008) 16–20.
- [19] J.-Y. Gong, S.-R. Guo, H.-S. Qian, W.-H. Xu, S.-H. Yu, *Journal of Materials Chemistry* 19 (7) (2009) 1037–1042.
- [20] S. Anandan, M. Yoon, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 5–18.
- [21] L. Hu, J. Lv, S. Chen, Z. Guo, *Nanoscience* 11 (3) (2006) 175–178.
- [22] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* 382 (6586) (1996) 54–56.
- [23] C.-Y. Kuo, *Journal of Hazardous Materials* 163 (1) (2009) 239–244.
- [24] S. Wang, L. Ji, B. Wu, Q.M. Gong, Y.F. Zhu, J. Liang, *Applied Surface Science* 255 (2008) 3263–3266.
- [25] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [26] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, *Langmuir* 12 (11) (1996) 2820–2824.
- [27] A. Linares-Solano, J. Alcañiz-Monje, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, *Tanso* 185 (1998) 316–325.
- [28] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (3–4) (2008) 284–293.
- [29] N. Bouazza, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (3–4) (2008) 671–698.
- [30] C.T. Brigiden, S. Poulston, M.V. Twigg, A.P. Walker, A.J.J. Wilkins, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (1–2) (2001) 63–71.

- [31] F.W. Lurmann, H.H. Main, Analysis of the ambient VOC data collected in the Southern California Air Quality Study, Report Prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA by Sonoma Technology Inc., Santa Rosa, CA, STI-99120-1161-FR, Contract no. A823-130, February 1992.
- [32] M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (3–4) (2007) 298–309.
- [33] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, et al., *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603–619.
- [34] F. Suarez-Garcia, E. Vilaplana-Ortego, M. Kunowsky, M. Kimura, A. Oya, A. Linares-Solano, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (22) (2009) 9141–9150.
- [35] J.C. Xu, M. Lu, X.Y. Guo, H.L. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (1) (2005) 123–127.
- [36] S.G. Yang, X. Quan, X.Y. Li, *Journal of Environmental Sciences* 17 (2) (2005) 290–293.
- [37] A.Y. Kawde, A. Vats, R.V. Shende, J.A. Puszynski, Technical Proceedings of the 2011 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, 2011, pp. 747–750.
- [38] M.P. Neupane, I.S. Park, T.S. Bae, H.K. Yi, M. Uo, F. Watari, M.H. Lee, *Journal of Materials Chemistry* 21 (32) (2011) 12078–12082.
- [39] C.-H. Lu, W.-H. Wu, R.B. Kale, *Journal of Hazardous Materials* 154 (1–3) (2008) 649–654.
- [40] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T.M.C. Rajh, Thurnauer 107 (19) (2003) 4545–4549.
- [41] P. Deak, B. Aradi, T. Frauenheim, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (8) (2011) 3443–3446.
- [42] T.A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D.W. Bahnemann, *Chemistry of Materials* 22 (1) (2010) 2050–2060.



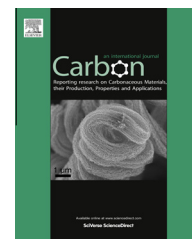
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**CAPÍTULO VII. SPHERICAL ACTIVATED
CARBON AS AN ENHANCED SUPPORT FOR
TiO₂/AC PHOTOCATALYSTS**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts



M. Ouzzine, A.J. Romero-Anaya, M.A. Lillo-Ródenas ^{*}, A. Linares-Solano

Grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente, Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2013

Accepted 20 September 2013

Available online 30 September 2013

ABSTRACT

Titanium dioxide nanoparticles prepared in situ by sol-gel method were supported on a spherical activated carbon to prepare TiO₂/AC hybrid photocatalysts for the oxidation of gaseous organic compounds. Additionally, a granular activated carbon was studied for comparison purposes. In both types of TiO₂/AC composites the effect of different variables (i.e., the thermal treatment conditions used during the preparation of these materials) and the UV-light wavelength used during photocatalytic oxidation were analyzed. The prepared materials were deeply characterized (by gas adsorption, TGA, XRD, SEM and photocatalytic propene oxidation). The obtained results show that the carbon support has an important effect on the properties of the deposited TiO₂ and, therefore, on the photocatalytic activity of the resulting TiO₂/AC composites. Thus, the hybrid materials prepared over the spherical activated carbon show better results than those prepared over the granular one; a good TiO₂ coverage with a high crystallinity of the deposited titanium dioxide, which just needs an air oxidation treatment at low-moderate temperature (350–375 °C) to present high photoactivity, without the need of additional inert atmosphere treatments. Additionally, these materials are more active at 365 nm than at 257.7 nm UV radiation, opening the possibility of using solar light for this application.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are considered to be among the most important anthropogenic pollutants generated in urban and industrial areas [1]. These VOCs are widely used and produced by both industrial and domestic activities since they are ubiquitous chemicals that are used as industrial cleaning and degreasing solvents [2]. VOCs come from many well-known indoor sources, including cooking, tobacco smoke, and others [2–4].

Many VOCs are toxic, and some are considered to be carcinogenic, mutagenic, or teratogenic [5–7]. Furthermore, VOC emissions can contribute to the formation of urban smog

and ozone, to the stratospheric ozone depletion and to the greenhouse effect.

New, safe and clean chemical technologies and processes for VOC abatement are currently under development [8]. Conventionally, VOC pollutants are removed by air purifiers that employ filters to remove particulate matters or use sorption materials (e.g. granular activated carbon to adsorb the VOC molecules) [9]. These techniques only transfer the contaminants to another phase instead of destroying them. Hence, additional disposal or handling steps are needed. Moreover, all these sequestration techniques have inherent limitations, and none of them is decisively cost effective. Therefore, there is a great demand for more cost effective and environmen-

^{*} Corresponding author. Fax: +34 965903454.

E-mail address: mlillo@ua.es (M.A. Lillo-Ródenas).

0008-6223/\$ - see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.069>

tally benign processes that are capable of eliminating VOCs from gas streams [10], such as photochemical degradation (UV photolysis, photo-oxidation in the presence of some oxidants such as ozone and photocatalytic oxidation (PCO)). Nevertheless, in the case of volatile organic compounds at low concentration, PCO has been scarcely studied [2,6,7,11–17]. Among the different VOCs, this work concentrates on propene, which is one of the major sources of both outdoor (involved in vehicle emissions and in many industrial applications, such as in petrochemical plants and foundry operations) as well as of indoor air pollution (since propene is one of the principal components of tobacco smoke). Again, very few studies have been reported on the photocatalytic oxidation of propene in gas phase [11–17]. Among various semiconductor materials, titanium dioxide has been widely used in photocatalysis due to its excellent oxidizing behaviour and because it is chemically inert, non-toxic, cheap, and efficient, with long-term stability in several reactions [18,19]. However, from an engineering point of view, TiO₂ powders lead to some drawbacks in their use such as: (1) the need of a separation step of the photocatalyst, with the dual purpose of its recovery and to prevent its emission to the atmosphere due to the small particle size of the TiO₂, (2) the loss of the photocatalyst if the separation is not good [20,21] and/or (3) the need of powder fluidization in gas phase [22], with the energy cost and the difficulty of scaling involved.

To overcome these problems, much attention has been paid to the development of supported TiO₂ catalysts [23]. Hence, researchers have attempted to support TiO₂ on different types of matrixes such as silica gel [24], alumina [25], clay [26], zeolites [27] and carbon materials such as carbon nanotubes [28], carbon microspheres [29], carbon black [30], carbon nanofibers [17], and activated carbons [31–33]. It has been stated that the presence of activated carbon in contact with TiO₂ helps because of its strong adsorption capacity and because it improves the transfer rate of the interfacial charge and reduces the recombination rate of holes and electrons [34]. Such improvement in the photocatalytic efficiency of TiO₂ in presence of ACs has been reported elsewhere [35–38]. Various methods are being used for the preparation of TiO₂/AC catalysts [32,33,35,39], such as chemical vapour deposition (CVD), precipitation, dip-coating, hydrolysis and sol-gel. It is known that the structure of supported catalysts has strong influence on the physicochemical properties of TiO₂/AC catalysts and that it depends on the preparation method used (i.e., calcination treatment). Nevertheless, TiO₂ photocatalysts usually have low specific surface areas because of the crystalline grain growth that occurs during such heat treatment [40,41]. To prevent TiO₂ sintering, or to improve its specific surface area, activated carbon could be considered as a good support for photocatalyst materials. Among all types of activated carbons, the spherical activated carbons have interesting advantages due to their smooth surface, good fluidity and high mechanical strength over the powdered and the granular activated carbons [41–44]. For this reason, some approaches have recently been investigated to support TiO₂ on spherical activated carbons. Thus, Dong et al. prepared TiO₂/AC composite photocatalysts via sol-gel method [45]. The photocatalyst, annealed at 500 °C, has high activity for

photodegradation of phenol [45]. Baek et al. investigated TiO₂ deposition on spherical activated carbon using an ion-exchange resin (SAIR, Diaion SK1BH, Samyang Co. Ltd.) with diameter range of 400–500 μm as carbon precursor to prepare the TiO₂/SAC photocatalysts (with mean particle sizes in the range of 0.30–0.45 μm), which were applied for the removal of humic acid [46]. Considering this, the aim of this study is to support TiO₂ on activated carbons with different properties and morphologies to prepare highly active TiO₂-based photocatalysts. For this purpose, TiO₂ was prepared by sol-gel method at low temperature, analyzing the effect of the carbon support and the preparation conditions on the physicochemical properties of the TiO₂/AC hybrid materials. In addition, the photocatalytic activity of TiO₂/AC photocatalysts was evaluated for the oxidation of propene at low concentration (100 ppmv) in gas phase under two different UV-lamps, with 257.7 and 365 nm wavelengths. To our knowledge, this is the first study analyzing the application of this type of spherical materials to gas phase applications, since Refs. [45] and [46] are devoted to liquid phase photocatalytic processes.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Two commercial activated carbons with different morphologies and origins were used as supports of the TiO₂: a wood based granular carbon (Mead Westvaco, WVA1100, 10 × 25 mesh), and a spherical activated carbon supplied by Kureha Corporation obtained from petroleum pitch (0.75 μm mean diameter spheres). Tetrabutyltitanate ((Ti(OBu)₄), 98%, Sigma-Aldrich) was used as the Ti precursor without any further purification. Absolute ethanol (C₂H₆O, 99.5%, Panreac) and hydrochloric acid (HCl, 37%, Panreac) were other reagents used.

2.2. Preparation of photocatalysts

The TiO₂/AC hybrids were prepared using tetrabutyltitanate by sol-gel route as follows [47]: the Westvaco activated carbon (CW) or the spherical activated carbon from Kureha (CK) were firstly dispersed into ethanol before the addition of Ti(OBu)₄. Then, after strong stirring at room temperature for 1 h, a mixture of HCl and ethanol was added drop wise into the suspension; the mixture was continuously stirred for 1 h. Finally, the TiO₂/AC materials were prepared by filtering and drying at 100 °C for 24 h. In order to get a suitable amount of TiO₂ loading, this procedure was repeated for two additional times. The prepared samples were heat treated in air (TiO₂/CK was treated at 350 or 375 °C and TiO₂/CW was treated at 300 or 350 °C) in a muffle at 5 °C/min. Then, the samples were heat-treated at different temperatures, from 500 to 700 °C, for 3 h (at 5 °C/min) under nitrogen (inert) gas flow rate of 100 ml/min using an electric oven to induce crystallinity in the TiO₂ samples. The nomenclature of the different activated carbons derived from spherical activated carbon CK or from granular activated carbon CW is: the hybrid material name (TiO₂/CK or TiO₂/CW), followed by the thermal treatment temperature in air and, finally, by the thermal treatment temperature in nitrogen. As an example, sample TiO₂/CK-350-500 has been prepared from

CK with a thermal treatment at 350 °C in air, and 500 °C is the thermal treatment temperature in nitrogen.

Pure TiO₂ without activated carbon was prepared using the same method. For the preparation of TiO₂ pellets, that have been used as reference TiO₂ materials, a mixture of 1 g of TiO₂ and 1 ml of distilled water was prepared. The selection of this TiO₂/water ratio was made to prepare a sticky mixture which could be extruded. The pellets were extruded using a 5 ml plastic syringe following a procedure similar to that described elsewhere [12]. These pellets, of approximately 1 μm in diameter, were cut into 10 μm long pieces and dried at 100 °C for 12 h. Afterwards, the pellets were treated at 350 °C in air and at 500 °C in nitrogen with flow rate of 100 ml/min. These materials are designated as TiO₂-pellets-350-500.

2.3. TiO₂/AC characterization

Several techniques were employed for the characterization of the samples. Gas adsorption (N₂ at –196 °C and CO₂ at 0 °C in a Quantachrome-Autosorb-6B) was used for the textural characterization of the activated carbons and the hybrid materials. Before analysis, the samples were outgassed at 250 °C for 4 h. The BET equation was applied to the nitrogen adsorption data to get the apparent BET surface area (*S*_{BET}). The Dubinin–Radushkevich equation was applied to the nitrogen adsorption data to determine the total micropore (pores <2 nm) volume (*V*_{N₂ (DR)}) and to the carbon dioxide adsorption isotherms to determine narrow micropore (pores with size <0.7 nm) volume (*V*_{CO₂ (DR)}) [48]. The mesopore volume (2 < *V*_{meso} < 50 nm) was calculated as the difference between the adsorbed volume of N₂ at *P*/*P*₀ = 0.9 and *P*/*P*₀ = 0.2, expressed as a liquid [49]. The total pore volume was determined by the nitrogen adsorption volume at a relative pressure of *P*/*P*₀ = 0.99. The pore size distributions have been obtained applying the non-local density functional theory (NLDFT) to the N₂ adsorption data at –196 °C using the software provided by Quantachrome [50]. The content of TiO₂ loaded on the TiO₂/AC hybrid materials was estimated from combustion of the carbon support at 900 °C (heating rate 10 °C/min) under air flow rate of 100 ml/min by using a TG apparatus (TA, SDT 2960 Simultaneous). The surface areas and TiO₂ contents in the hybrid materials are listed in Table 1.

The crystal phase composition and the crystallite size of the photocatalysts were characterized by X-ray diffraction measurements at room temperature. The XRD patterns were recorded using a SEIFERT 2002 equipment as well as a Bruker D8 Advance (40 kV/40 mA) with Cu Kα (*λ* = 1.54 Å) radiation. The scanning velocity was 2°/min, scanned from 6° to 80°. Based on the XRD results, the average crystallite sizes of TiO₂ nanoparticles were calculated by the Scherrer Eq. (1):

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where *B* is the average crystallite size (nm); *λ* is the wavelength for the radiation used, which is 0.1540 nm for Cu, *K* is the Scherrer constant (*K* = 0.9), *β* is the full width at half maximum intensity (FWHM) and *θ* is the angle for the XRD maximum peak. The average sizes of TiO₂ crystallites in all hybrid materials are listed in Table 2.

The content of anatase and rutile was calculated as following:

$$X_A = \frac{100}{\left(1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (2)$$

$$X_A + X_R = 100$$

where *X*_A and *X*_R are the weight fractions of anatase and rutile in the mixture and *I*_A and *I*_R are the intensities of anatase (101) and rutile (110) maximum diffraction peaks, respectively.

The morphologies of pristine activated carbons and prepared hybrid materials (TiO₂/AC) were observed using scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-840).

2.4. Photocatalytic oxidation

The activities of TiO₂/ACs were evaluated for the photocatalytic oxidation of propene under UV irradiation. The experimental system used was designed in our laboratory. It consists of a quartz reactor provided by AFORA where the photocatalyst bed is placed on quartz wool. A Philips UV-lamp is placed parallel to the quartz reactor, at a distance around 1 cm. Two types of UV lamps from Philips were used, which mainly differ in the wavelengths, with radiation peaks at 257.7 nm (UV-C) or 365 nm (UV-A), respectively. The commercial references of these lamps are TUV 8 W FAM and TL 8 W/05 FAM, respectively. Finally, the couple quartz reactor-lamp is surrounded by a cylinder covered by tinfoil. A scheme of this system is detailed elsewhere [12].

The weight of photocatalyst used in these experiments was selected to maintain a constant 0.11 g mass of TiO₂ in the different hybrid materials. These photocatalysts were used for the oxidation of propene at 100 ppmv in air at room temperature, 25 °C. Two flow rates of the propene stream, 30 and 60 ml/min (STP), were tested. These flow rates were controlled by automated mass flow-controllers (Brook Instruments). After suitable calibrations, a mass spectrometer (Balzers, Thermostar GSD 301 01) coupled to the outlet of the reactor bed follows the evolution of the concentration of propene in the outlet gas with time. The experiments were repeated at least two times for checking reproducibility. Propene conversion was calculated using the following expression:

$$\text{Propene conversion (\%)} = \frac{C_{\text{initial C}_3\text{H}_6} - C_{\text{stationary C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{initial C}_3\text{H}_6}} \times 100 \quad (3)$$

where *C*_{initial C₃H₆} is the initial propene concentration, 100 ppmv, and *C*_{stationary C₃H₆} is the stationary propene concentration in the photocatalyst bed outlet gas when the UV source is switched on.

The carbon dioxide produced during oxidation has been followed by mass spectrometry and quantified, using a calibrated CO₂-cylinder with concentration of 300 ppmv. Water evolution was also followed by this technique and to identify additional oxidation products, a scan was carried out to detect the presence of larger mass compounds in the outlet stream.

Table 1 – Characteristics of TiO₂/AC photocatalysts prepared at different conditions.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _{N₂(DR)} (cm ³ /g)	V _{CO₂(DR)} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	TiO ₂ Wt.%
CK	1185	0.57	0.42	0.02	0.59	–
TiO ₂ /CK	848	0.41	0.32	0.03	0.43	3
TiO ₂ /CK-350	583	0.25	0.15	0.35	0.63	32
TiO ₂ /CK-350-500	668	0.28	0.17	0.33	0.69	30
TiO ₂ /CK-350-700	588	0.26	0.14	0.30	0.39	39
TiO ₂ /CK-375	149	0.06	0.03	0.24	0.25	80
TiO ₂ /CK-375-500	200	0.08	0.05	0.07	0.28	85
TiO ₂ /CK-375-700	136	0.06	0.03	0.19	0.58	85
CW	1796	0.72	0.34	0.42	1.22	–
TiO ₂ /CW	1033	0.43	0.24	0.21	0.67	17
TiO ₂ /CW-300	366	0.15	0.09	0.19	0.09	73
TiO ₂ /CW-300-500	352	0.14	0.08	0.21	0.08	71
TiO ₂ /CW-300-700	192	0.08	0.05	0.18	0.05	83
TiO ₂ /CW-350	382	0.14	0.08	0.17	0.08	93
TiO ₂ /CW-350-500	268	0.10	0.07	0.29	0.07	95
TiO ₂ /CW-350-700	99	0.04	0.02	0.20	0.02	95
TiO ₂ -Pellets-350-500	99	0.03	0.02	0.14	0.17	100

Note: S_{BET}: surface area; V_{N₂(DR)}: pore size <2nm; V_{CO₂(DR)}: pore size <0.7 nm and 2 nm < V_{meso} <50 nm.

Table 2 – Characterization of the composition and structure of the crystalline phases of TiO₂ determined by XRD.

Samples	Average crystallite size (nm)		Crystalline phase content (%)	
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
TiO ₂ /CK-350	9.19	–	100	–
TiO ₂ /CK-350-500	9.00	–	100	–
TiO ₂ /CK-350-700	23.83	33.61	80	20
TiO ₂ /CK-375	10.99	–	100	–
TiO ₂ /CK-375-500	11.21	–	100	–
TiO ₂ /CK-375-700	24.38	38.53	78	22
TiO ₂ /CW-300	7.40	–	100	–
TiO ₂ /CW-300-500	6.97	–	100	–
TiO ₂ /CW-300-700	10.58	–	100	–
TiO ₂ /CW-350	8.11	–	100	–
TiO ₂ /CW-350-500	7.72	–	100	–
TiO ₂ /CW-350-700	10.12	–	100	–
TiO ₂ -pellets-350-500	11.62	–	100	–

3. Results and discussion

3.1. Porosity of TiO₂/AC samples

The nitrogen adsorption–desorption isotherms at –196 °C for the activated carbons and hybrid materials (TiO₂/AC) without any thermal treatment are shown in Fig. 1a (for CK sample) and b (for CW sample). The porosity of the two selected carbon precursors is quite different, as it can clearly be seen from their different isotherm shapes. CK exhibits a typical type I isotherm [51] with the major N₂ adsorption uptake occurring at relative pressures lower than 0.1, being the adsorption almost constant at higher relative pressures, which indicates that its porosity is mainly microporous one. The shape of the N₂ adsorption isotherm of CW is quite different (type I + IV). It has a round knee, which suggests the presence of microporosity, and an important slope at higher relative pressures, which indicates the presence of significant mesoporosity, confirmed by the hysteresis cycle. The pore

size distributions for the AC samples, calculated from DFT model, shown in Fig. 1a and b, confirm their different pore size distributions. The sol–gel method used to prepare the hybrid materials (TiO₂/CK and TiO₂/CW) decreases the adsorption capacity of the starting AC precursors (see Fig. 1a and b), which indicates that a partial coverage or blocking of their porosity is taking place. Such pore coverage or blocking does not change much the pore size distribution in TiO₂/ACs, in comparison with the corresponding ACs.

These changes on the porosity caused by the sol–gel process are quantified in Table 1 in terms of apparent BET surface area and pore volumes (micro, meso and total). As an example, the specific surface areas of CK and CW (1185 and 1796 m²/g, respectively) are lower for the hybrid materials TiO₂/CK and TiO₂/CW (848 and 1033 m²/g, respectively). Similarly, the total pore volumes of the hybrid materials TiO₂/CK and TiO₂/CW (0.43 and 0.67 cm³/g, respectively) are lower than those of the carbon supports CK and CW (0.59 and 1.22 cm³/g, respectively) indicating that some pores are

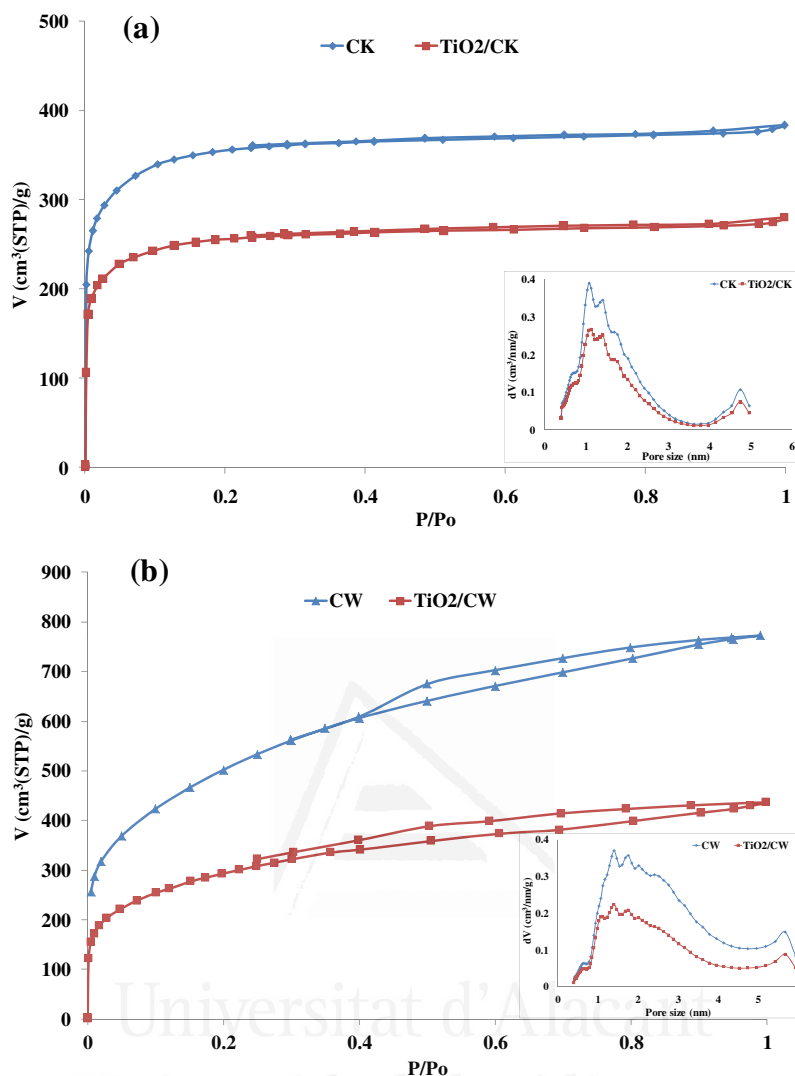


Fig. 1 – N₂ adsorption isotherms at –196 °C and pore size distributions calculated applying the NLDFT for the two activated carbons and two hybrid materials. (A color version of this figure can be viewed online.)

covered or blocked by the TiO₂. The pore size distributions (Fig. 1a and b) show a sharp peak centered at 1.2 and 1.5 nm for CK and CW, respectively. As commented, the pore size distribution shapes do not change much after TiO₂ loading, although the total surface areas decrease.

Table 1 also compiles the porous texture characterization of the different hybrid materials prepared by: (i) heat-treatment in air (at 350 or 375 °C for CK sample and at 300 or 350 °C for CW sample) and (ii) heat-treatment in nitrogen (at 500 or 700 °C). Firstly, the higher is the heat-treatment temperature in air, the higher is the support carbon burn-off, and hence more important are the changes in porosity.

Table 1 shows the TiO₂ contents of each sample (determined from the residues after burning out the substrate carbon in air by heating up to 900 °C in a TG apparatus). From these data we confirm that the TiO₂ content increases with increasing the thermal treatment temperature due to the carbon burn-off. Thus, TiO₂ contents of TiO₂/CK-350 and TiO₂/CK-375 are 32% and 80%, respectively and those of TiO₂/

CW-300 and TiO₂/CW-350 are 73% and 93%, respectively. Comparing these results, it is clear that the nature of the precursor used, especially its reactivity in air, influences the results. From Fig. 2 it can be seen that sample CW is much more reactive than CK, reason why lower air-treatment temperatures have been used for CW. Nevertheless, despite using lower air-treatment temperatures than for CK, sample CW reacts up to a higher extent than CK.

In relation to the heat-treatment in nitrogen (at 500 or 700 °C), Table 1 shows that, in general, the BET surface areas and pore volumes become smaller after heating in nitrogen at 700 °C (presumably due to some sintering and crystal growth of TiO₂). However, these changes in porosity are much lower in sample CK than in CW because of the higher chemical stability (lower air reactivity) of the former.

3.2. Thermogravimetric analyses

Fig. 2a and b show the TGA curves in air of activated carbons (CK and CW) and the prepared hybrid materials without

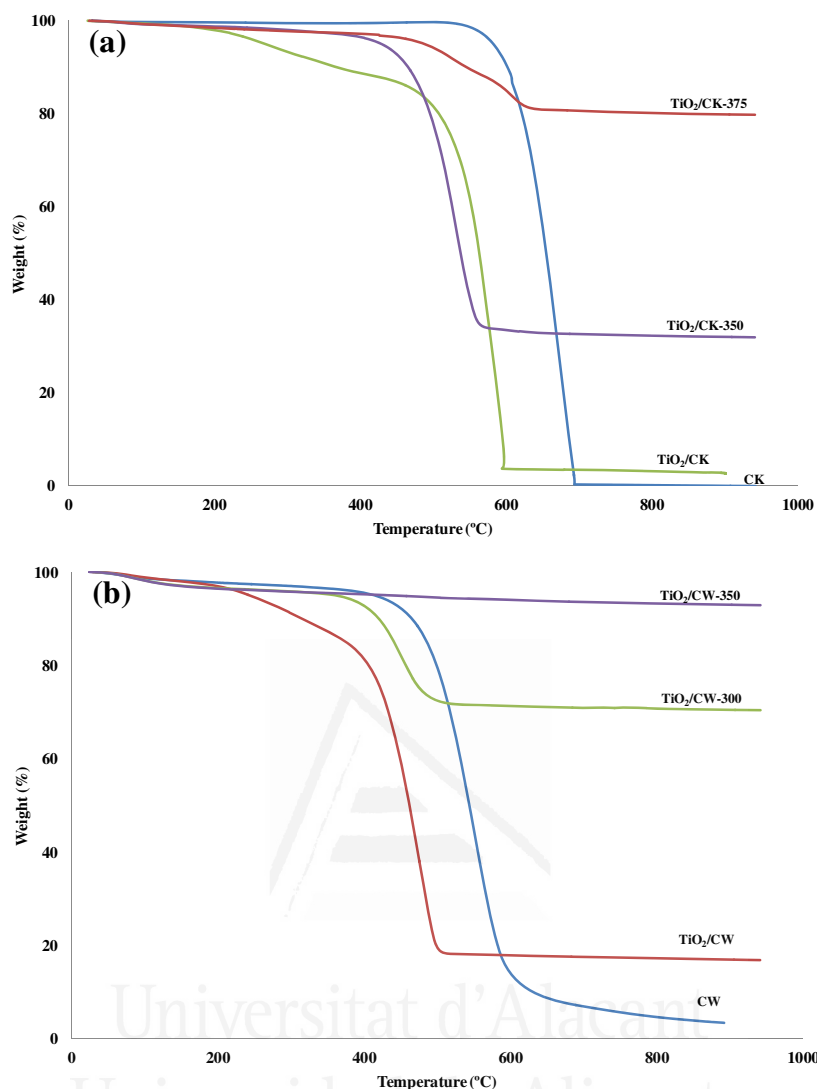


Fig. 2 – Thermogravimetric analysis (TGA) of the activated carbon supports and some TiO₂/CK and TiO₂/CW hybrid materials. (A color version of this figure can be viewed online.)

thermal treatment (TiO₂/CK and TiO₂/CW) or after thermal treatment in air at different experimental conditions. These TGs were obtained up to 900 °C under air at a heating rate of 10 °C/min. The results of the TG analysis indicate that CK starts to burn in air at much higher temperatures than in the case of CW. Also, decomposition occurs in one stage for all materials and the mass loss is 100% for CK, indicating that this material has negligible ash content. However, in the case of CW the mass loss is ~96% due to the presence of ash in this carbon, which is a commercial AC prepared via a H₃PO₄ activation process.

The weight loss in the range 30–430 °C in the TG curve of the two hybrid materials without thermal treatment (TiO₂/CK and TiO₂/CW) is attributed to the decomposition of the organic residues. The TG curves of TiO₂/CK-375 and TiO₂/CW-300 exhibit a remarkable weight loss from 450 to 650 °C and from 350 to 550 °C, respectively, which corresponds to the burn-off of the activated carbon supports. The combustion temperature of TiO₂/CK and TiO₂/CW are found to be 450 and 375 °C, respectively, determined as the temperatures with

the highest rate of weight loss. Conversely, pure CK and CW do not burn until 600 and 450 °C, respectively. This shift might be ascribed to the presence of chemical residues coming from the sol-gel process (e.g., solvent, precursor of TiO₂, ...) on the surface of activated carbon, which provide additional reactive oxygen (due to its suitable contact with the carbon matrix) which will favour further decreasing the temperature of combustion of carbon.

From TG analysis of Fig. 2a, the comparison between TiO₂/CK, TiO₂/CK-350 and TiO₂/CK-375 shows that there is a remarkable difference between the hybrids without treatment and the samples treated in air; the thermal-treatment in air burns part of the carbon support.

From Fig. 2b it can be seen that the percentage of TiO₂ supported on CW is higher than that present in TiO₂/CK, and that the content of TiO₂ in hybrid materials that have been heat-treated in air at 300 and 350 is larger than that in the original hybrid material without heat-treatment (TiO₂/CW) due to a more intense combustion process of CW carbon than CK, as commented above.

3.3. Crystalline phase characterization

Fig. 3 presents the XRD patterns of the pristine activated carbons and Fig. 4 the patterns corresponding to the hybrid materials prepared at different temperatures and conditions. Table 2 compiles the crystallite sizes for all samples calculated from the FWHM data using Scherrer equation.

The X-ray diffractograms of the carbon supports (Fig. 3) show two main peaks centered at 2θ values of 26.5° and 44° (corresponding to (002) and (101) set of planes of graphite, respectively). These peaks are not very intense and/or well defined, indicative of the low structural order of these two carbon materials. However, some differences are noted between diffractograms of both ACs, presenting CK higher structural order than CW.

The TiO_2 supported on activated carbons without any additional heat-treatment, also analyzed by X-ray diffraction, shows no XRD peaks, which indicate that TiO_2 was not formed and/or has an amorphous structure.

The suitability of the sol-gel process used through hydrolysis of the alkoxide is confirmed in the XRD patterns of Fig. 4, where it can be observed that: (i) the thermal treatment in air (at 300, 350 or 375 °C) favors, in relation to the untreated hybrid materials, the anatase phase formation of the supported TiO_2 , (ii) the increase in the temperature of the heat treatment in nitrogen (up to 500 or 700 °C) also favors the resulting crystallinity of formed anatase phase and (iii) the different structural ordering of the carbon precursor noticeably affects the crystallinity of the resulting TiO_2 .

In relation to point (i), the TiO_2 supported on the activated carbons CK or CW presents, after thermal treatment in air (300–375 °C), broad peaks at $2\theta = 25.3^\circ$, 37.6° , 48.2° , 55.1° and 62.9° , which correspond to the anatase structure. As shown in Table 2, the crystallite sizes of the hybrid materials increase with the air temperature-treatment. Thus, anatase sizes for $\text{TiO}_2/\text{CK-350}$ and $\text{TiO}_2/\text{CK-375}$ were 9.19 and 10.99 nm, respectively, and for $\text{TiO}_2/\text{CW-300}$ and $\text{TiO}_2/\text{CW-350}$ were 7.40 and 8.11 nm, respectively.

In relation to point (ii) it is seen that, independently of the support used, the crystallinity of TiO_2 is, for a given air-treatment, enhanced with the increase in the nitrogen-treatment temperature, as it can be clearly seen comparing the intensity of peaks and sharpening of diffraction lines of samples heat treated at 500 °C with those obtained at 700 °C. It is found that the phase transformation temperature of TiO_2/CK composites is lower than that of the TiO_2/CW samples, according to the anatase to rutile ratio, as shown in Table 2. This is attributed to high surface area of the CW matrix, that baffles the anatase to rutile phase transformation resulting from its large interfacial energy.

In relation to point (iii) it can be seen that the hybrid materials prepared using the more crystalline material (spherical CK sample) are more crystalline than when the more amorphous CW sample is used, even when analysing the samples prepared at the lowest thermal treatment temperature. Even though the samples were annealed at 700 °C, the size of the TiO_2 crystallites in the TiO_2/CW does not exceed 11 nm, a value much lower than the obtained using the CK support. In fact, for a same calcination temperature, the crystallite size of TiO_2 in the TiO_2/CK composites is larger than that in the TiO_2/CW . Additionally, some rutile phase appears in samples $\text{TiO}_2/\text{CK-350-700}$ and $\text{TiO}_2/\text{CK-375-700}$, but not in the case TiO_2/CW samples. Hence, to have a mixture of both anatase–rutile phases higher temperature than 700 °C would be required for TiO_2/CW . All these observations imply that the structural ordering of the support has a great effect on the resulting crystallinity of the TiO_2/AC samples, in agreement with previous results of the TiO_2 support on carbon nanofibers [16].

Fig. 5 shows the XRD patterns of samples prepared at the same conditions including the reference material TiO_2 -Pellets-350-500. It can be seen that the material prepared on CK is much more crystallite than $\text{TiO}_2/\text{CW-350-500}$ or the reference material TiO_2 -pellets-350-500, being the latter the one showing less crystallinity.

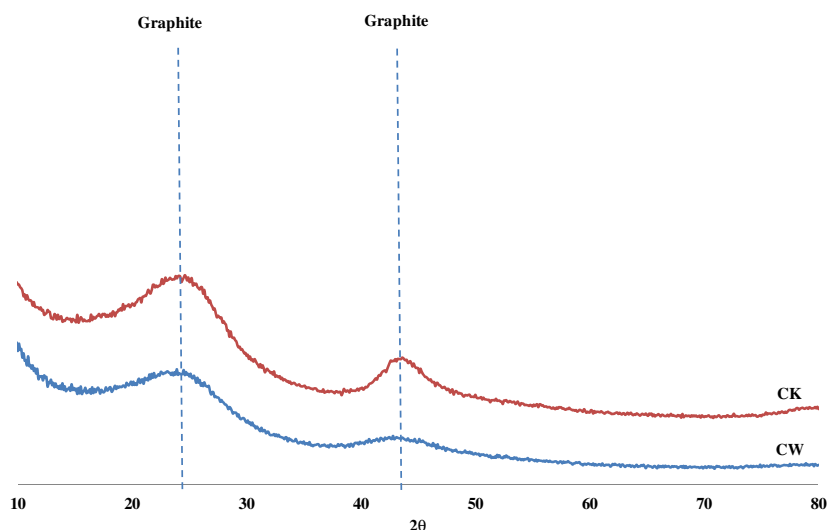


Fig. 3 – X-ray diffractograms of pristine activated carbons. (A color version of this figure can be viewed online.)

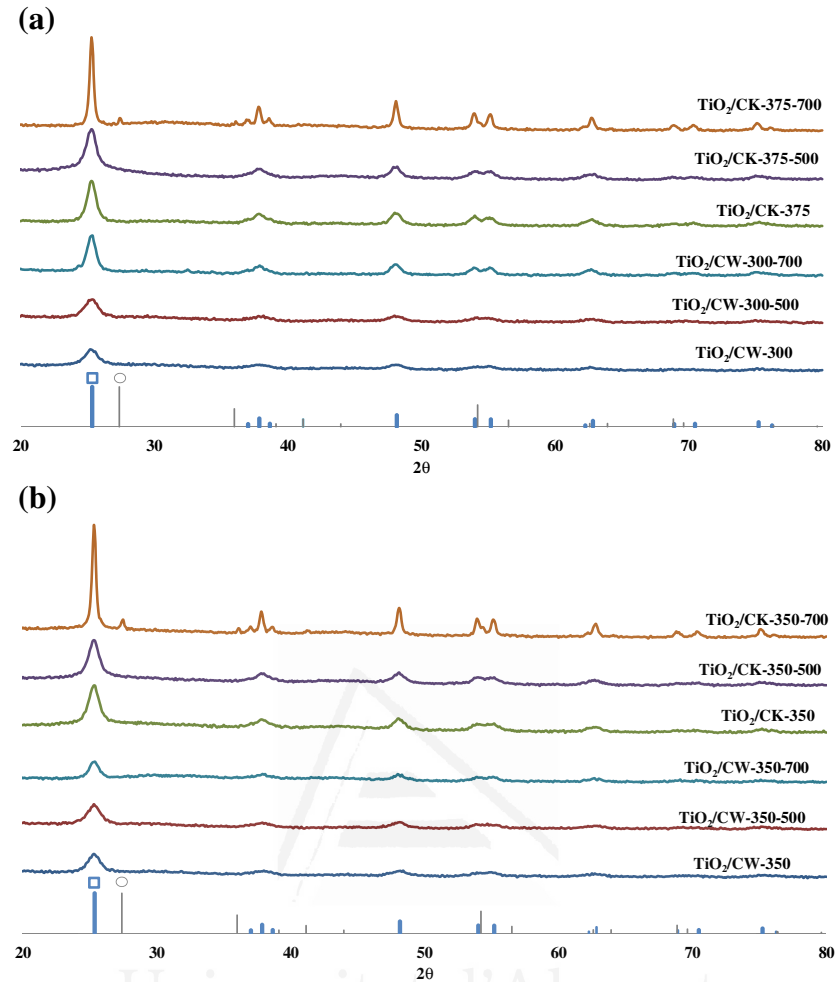


Fig. 4 – XRD patterns of hybrid materials prepared at different temperatures in air and nitrogen: (a) samples prepared with the same content of TiO₂, (b) samples prepared with same thermal treatment (□: Anatase (JCPDS: No. 21-1272), ○: Rutile (JCPDS: No. 21-1276)). (A color version of this figure can be viewed online.)

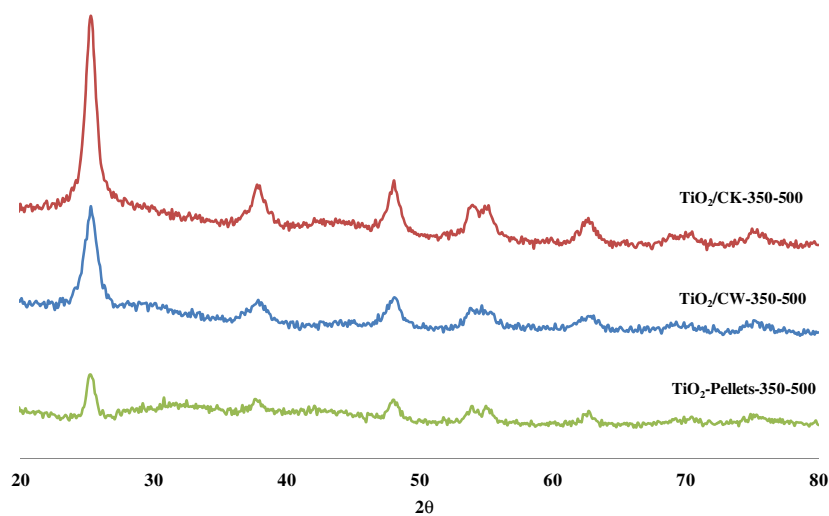


Fig. 5 – XRD patterns of hybrid materials prepared at the same thermal treatment conditions, including the reference material TiO₂-Pellets-350-500. (A color version of this figure can be viewed online.)

3.4. SEM analysis

Fig. 6 (for CK sample) and 7 (for CW sample) present the scanning electron microscopy (SEM) images of the original uncoated activated carbon particles (CK and CW) and carbon coated by TiO_2 calcinated at 350 or 300 °C, respectively. Fig. 6a shows the surface of pure CK. After deposition and calcination at 350 °C, the TiO_2 particles are well dispersed on the surface of CK in TiO_2/CK -350, probably due to the smooth surface and the high surface area of CK, which favors a high degree of dispersion of TiO_2 particles (see Fig. 6c).

However, in the hybrid materials prepared by CW it can be observed that the presence of TiO_2 on the surface of the TiO_2/CW -300 is not so homogeneous (Fig. 7b). EDS analysis on several selected points on the coated particles surface confirmed that the white layer coating on the surface of CW was titanium dioxide and that the distribution of TiO_2 in points A and B (marked in Fig. 7c) in TiO_2/CW -300 material is not homogeneous, with different TiO_2 contents depending on the zone analysed.

3.5. Photocatalytic activity

The photocatalytic performance of these new materials was investigated for the oxidation of propene at low concentration, 100 ppmv, using different flow rates, 30 and 60 ml/min. After a certain time in the dark to allow equilibrium adsorption, the samples were illuminated using a UV lamp with a radiation peak at 257.7 (UV-C) or 365 nm (UV-A). The weight of samples used in these experiments was selected to maintain a constant mass of 0.11 g of TiO_2 in all hybrid materials

to compare the obtained results. For comparison, the activity of the prepared TiO_2 pellets was tested under the same conditions.

3.5.1. Propene oxidation using UV-C with a maximum wavelength of 257.7 nm

The experiments consisted on first passing the propene stream through the photocatalyst bed until propene concentration in the outlet stream equaled the inlet concentration. Once this occurred, the UV-light was switched on and the decrease in propene concentration in the outlet stream was followed with time. Two different behaviours were observed for the photocatalysts containing carbon (i.e. TiO_2/CK -350 and TiO_2/CW -300...).

For TiO_2/CW -350 negligible propene adsorption is shown in absence of UV-light, whereas in the materials with an appreciable/moderate carbon content, and hence adsorption capacity, such as TiO_2/CK -350, TiO_2/CK -375 and TiO_2/CW -300, an important adsorption phenomenon is observed in the absence of UV-light. For the photocatalysts containing appreciable amount of activated carbon, an increase in the propene outlet concentration is observed when the UV-light is switched on, respect to the inlet concentration. This is due to a complex mixture of oxidation and desorption phenomena that has previously been observed [12]. Thus, although some propene oxidation occurs for the photocatalysts containing carbon when the UV-light is switched on, which can be followed by the CO_2 evolution, it is not possible for the photocatalyst to oxidize all adsorbed propene together with the propene coming for the 100 ppmv inlet stream, and a high concentration propene peak is observed, in agreement with

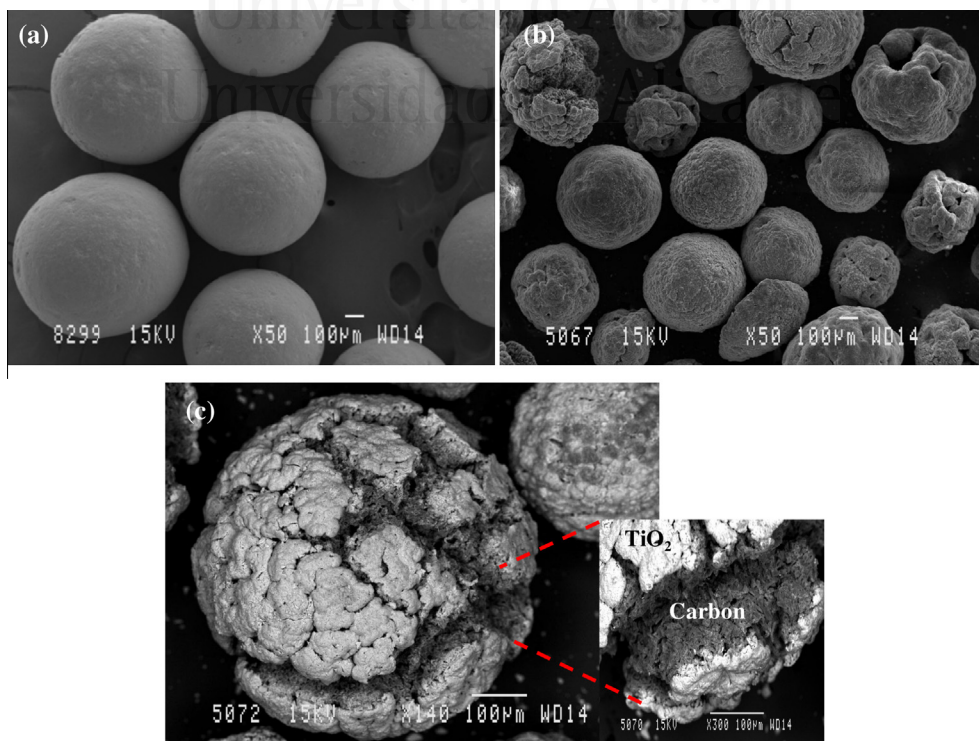


Fig. 6 – SEM images of (a) CK, (b) TiO_2/CK -350 and (c) TiO_2/CK -350 with higher magnification. (A color version of this figure can be viewed online.)

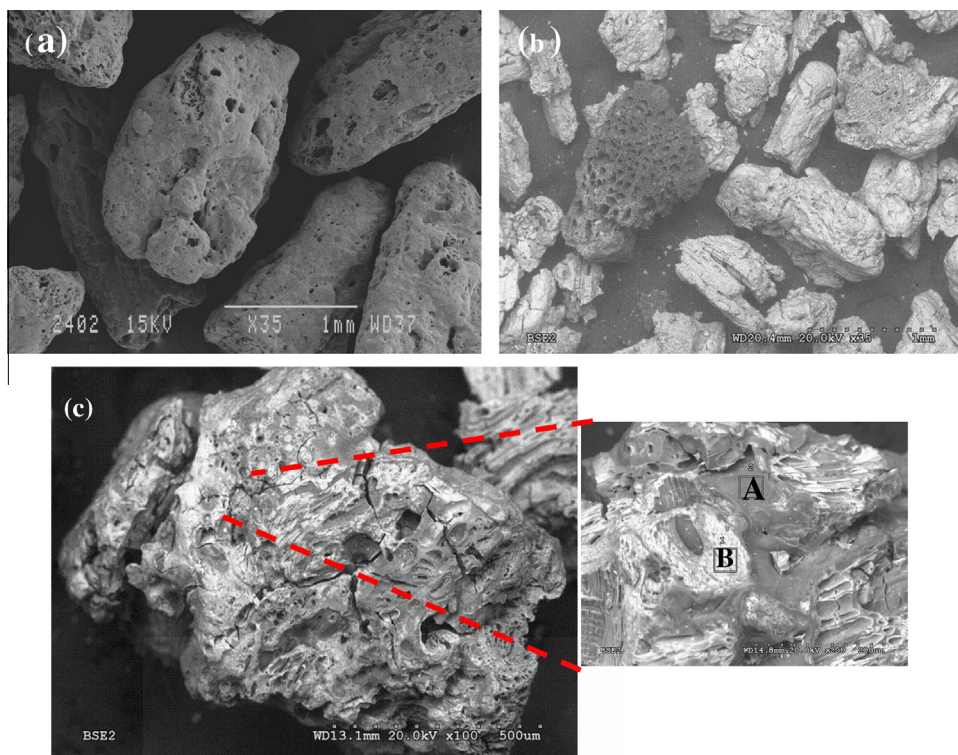


Fig. 7 – SEM images of (a) CW, (b) $\text{TiO}_2/\text{CW-300}$ and (c) $\text{TiO}_2/\text{CW-300}$ with higher magnification. (A color version of this figure can be viewed online.)

previous observations [12]. The peak comes from the induced UV-light propene desorption from the activated carbon, which was corroborated by a blank experiment. In this blank experiment only AC was used for propene adsorption until exhaustion. Afterwards, UV-light was switched on and the same propene peak as in the TiO_2/AC materials was shown.

The photocatalytic activity of TiO_2/AC photocatalysts prepared at different temperatures or with the same content in TiO_2 was evaluated under UV.

CK, CW, TiO_2/CK and TiO_2/CW did not exhibit photocatalytic activity. This can be explained because of the absence of TiO_2 in CK or CW and because the TiO_2/AC photocatalysts prepared without thermal treatment were not active due to the amorphous structure of TiO_2 .

Figs. 8 and 9 show propene conversion at two different flow rates: 30 and 60 ml/min, by using UV-light with a maximum peak at 257.7 nm for hybrid samples that have suffered some thermal treatment. The comparison of propene conversions was performed using similar TiO_2 weights. Let us remark that Fig. 8 includes samples prepared at the same air treatment temperature, 350 °C, and with different thermal treatment temperatures in nitrogen, 500 or 700 °C. It is shown that the samples prepared with spherical activated carbon CK are more active than the hybrid materials prepared by granular activated carbon (CW). In the hybrid materials prepared by spherical activated carbon CK the heat treatment in nitrogen from 500 to 700 °C has a noticeable effect on the photocatalytic activity of the prepared catalysts. As shown in Fig. 8, in the series of TiO_2/CK hybrid materials propene conversion gradually decreases with increasing the thermal treatment temperature in nitrogen from 500 to 700 °C. This result sug-

gests that TiO_2 photocatalytic activity is related with the crystal size (9.00 nm at 500 °C versus 23.83 nm at 700 °C). From these results, it must be remarked that the sample $\text{TiO}_2/\text{CK-350}$, calcined in air and with no further heat treatment in nitrogen, presents the best properties for being used as photocatalyst in the oxidation of propene. Let us remember the high crystallinity of TiO_2 in this sample, which was attributed to the crystallinity of the CK support. In the series of TiO_2/CW , the sample $\text{TiO}_2/\text{CW-350-500}$ is more active than the other samples. This can be explained by a slight improvement in the crystallinity of anatase with thermal treatment in nitrogen in the sample $\text{TiO}_2/\text{CW-350-500}$ (Fig. 4), that can be better observed in a magnification of the X-ray diffractograms of both samples, which can be advantageous for propene conversion. The decrease of propene conversion in sample $\text{TiO}_2/\text{CW-350-700}$, in comparison to $\text{TiO}_2/\text{CW-350-500}$, was due to grain growth of TiO_2 and decrease in surface area of $\text{TiO}_2/\text{CW-350-700}$, in agreement with results from Tables 1 and 2.

From Fig. 8 it can be concluded that the hybrid materials prepared by spherical activated carbon (CK) are more active than the hybrid materials prepared by granular activated carbon (CW), possibly due to the high crystallinity of TiO_2 in these materials, which is induced by the high crystallinity of CK support. On the other hand, if we compare the TiO_2 -pellets used as reference materials with the TiO_2/AC hybrid materials prepared in the same conditions, the results indicate that the photocatalytic activity of hybrid materials is larger than for the reference material, due to the highest specific surface area and smaller crystal size of anatase in the hybrid materials.

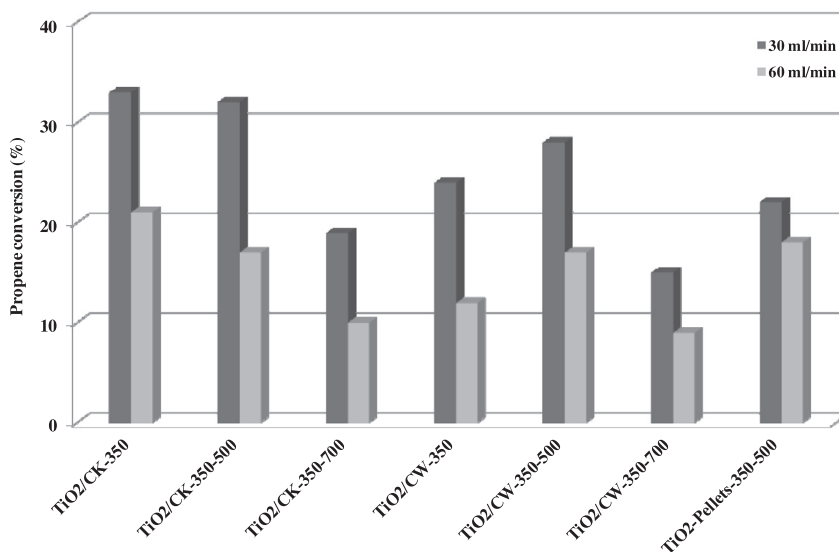


Fig. 8 – Oxidation of propene at 257.7 nm by hybrid materials prepared with the same thermal treatment using two flow rates (30 and 60 ml/min). TiO₂-pellets-350-500 is included as reference material.

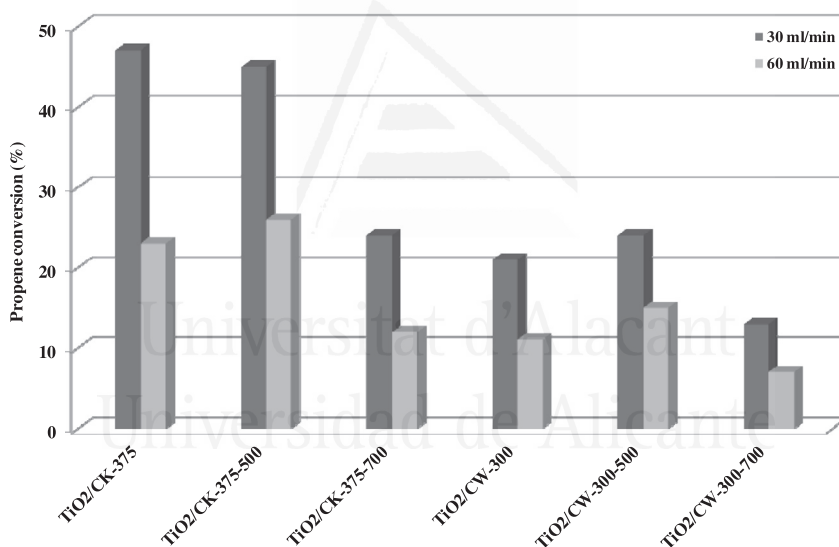


Fig. 9 – Oxidation of propene at 257.7 nm by hybrid materials that present similar TiO₂ contents using two flow rates (30 and 60 ml/min).

Fig. 9 contains the results for samples with TiO₂ contents in the same range, since it is very difficult to prepare them with the same titania contents. Note, for example, that TiO₂ content in TiO₂/CK-375 and TiO₂/CW-300 are around 80 wt.%. This figure shows that all hybrid materials prepared with the same TiO₂ content are considerably active, being better the hybrids prepared using spherical carbon (CK), especially TiO₂/CK-375 and TiO₂/CK-375-500. There are no important differences between these two materials since their crystallinity, as seen before (see Fig. 4a and Table 2), is similar. In series of TiO₂/CW, the material treated at 500 °C in nitrogen is more active than the other materials, although CK derived materials are still more active. The fact that TiO₂/CW-300-500 is more active than TiO₂/CW-300 might be attributed to the slight crystal-

linity enhancement observed with thermal treatment, as observed in Fig. 4b and Table 2.

From Figs. 8 and 9 it can be concluded that the hybrid material TiO₂/CK-375, with high content in TiO₂ (80 wt.% TiO₂), is more active than the hybrid material TiO₂/CK-350, with 32 wt.% of TiO₂. Considering the improved activity of TiO₂/CK-375 in comparison to TiO₂/CK-350, we attempted to prepare a sample with higher air treatment temperature, TiO₂/CK-400. However, the spherical activated carbon is burned at this temperature and only TiO₂ spheres remained, showing these materials a good photocatalytic activity, similar to that of TiO₂/CK-350.

In contrast to what happens with CK derived samples, for which those samples with larger TiO₂ content show better performance (i.e. compare TiO₂/CK-375 with TiO₂/CK-350), in the

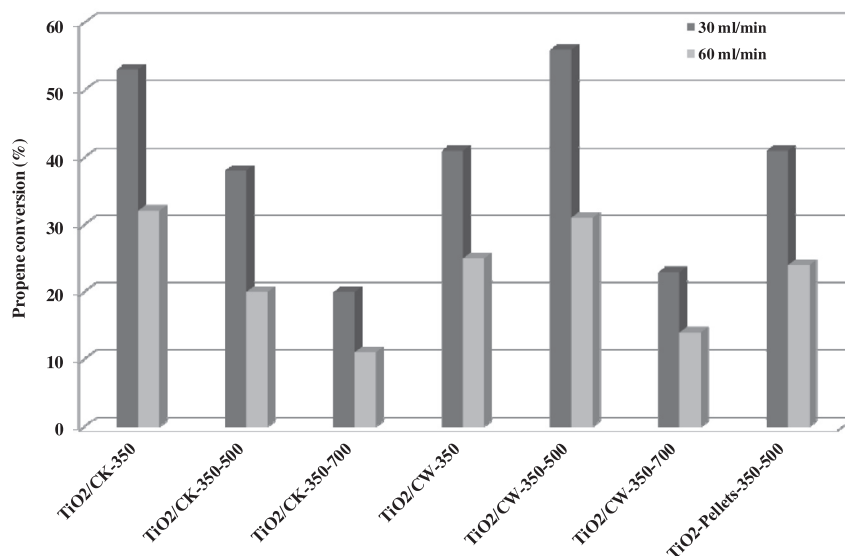


Fig. 10 – Oxidation of propene at 365 nm by hybrid materials prepared with the same thermal treatment using two flow rates (30 and 60 ml/min).

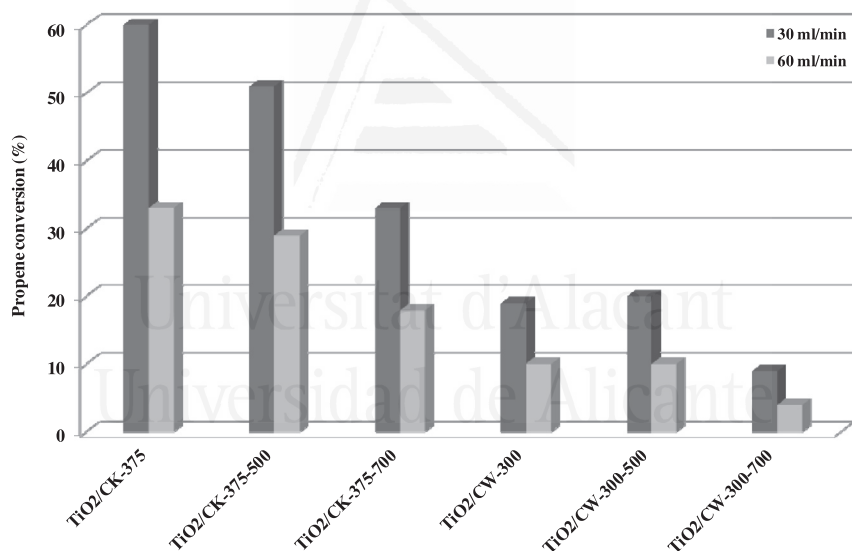
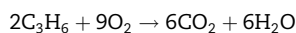


Fig. 11 – Oxidation of propene at 365 nm by hybrid materials with similar TiO₂ contents using two flow rates (30 and 60 ml/min).

case of CW, sample TiO₂/CW-300 shows poorer performance than TiO₂/CW-350. This can be caused by the black color of TiO₂/CW-300 sample and, hence, by the UV-light absorption, in agreement with previously published results [52].

Our CO₂ quantification data have shown that at the two different propene flow rates, total mineralization of the oxidized propene takes place, according to the following reaction:



3.5.2. Propene oxidation using UV-A with a maximum wavelength of 365 nm

The use of UV-light with a wavelength range close to that of solar radiation is of great interest since it opens the possibility

of even avoiding the use of an artificial UV-light and just using the sun as radiation source. For this purpose, the present study has analyzed the possibility of using a UV-lamp with a maximum wavelength at 365 nm and comparison of the obtained results with those obtained using 257.7 nm peak radiation is performed.

Figs. 10 and 11 show that there are a variety of activities depending on the physicochemical properties, morphology and carbon content.

Fig. 10 summarizes the photocatalytic oxidation of propene for the samples prepared using the same thermal treatment temperature (350 °C) using UV-light with a wavelength maximum at 365 nm. It can be seen that in the series TiO₂/CK hybrid materials, the TiO₂/CK-350 sample shows the highest conversion of propene in comparison with the hybrids

treated in nitrogen. However, in series of the TiO₂/CW-350 samples, sample TiO₂/CW-350-500 shows higher photocatalytic activity than the other samples. This can be explained in terms of the improved crystallinity by increasing the thermal treatment temperature in nitrogen, which was also commented when analyzing the photocatalysts performance at 257.7 nm. Also, the low content of activated carbon in this sample (95 wt.% TiO₂) allows absorbing effectively the UV light, leading to an interesting activity, comparable or even slightly larger than that of TiO₂/CK-350.

Fig. 11 shows the photocatalytic oxidation of propene for the samples prepared with similar TiO₂ content using UV-light with a wavelength maximum at 365 nm. It can be seen that the hybrid TiO₂/CK-375 shows much higher photocatalytic activity than those prepared with CW, being this sample the one showing highest photocatalytic activity at 365 nm among all the samples tested [53,54]. The good performance of samples prepared using CK as support can be definitely related to the high crystallinity of deposited TiO₂, previously commented in the paper. Highly crystallized anatase phase could retard the recombination of electrons and holes, resulting in an improvement of photocatalytic activity [55].

Also with this UV lamp, total mineralization of oxidized propene towards carbon dioxide and water takes place, in agreement with the reaction previously discussed.

4. Conclusions

In the present work, hybrid materials consisting of TiO₂ nanoparticles supported on activated carbons were successfully prepared by sol-gel method using two different activated carbons with different morphology, granular and spherical. The hybrid materials prepared were treated in air at different temperatures (300–375 °C) to get crystallized TiO₂. Additionally, the possibility of a subsequent heat-treatment in inert atmosphere was analyzed, playing with two different temperatures, 500 or 700 °C. All the prepared materials were characterized from the point of view of their composition, porosity, morphology and crystallinity, and also from the point of view of their activity towards low concentration gaseous propene photooxidation.

The obtained results have shown that TiO₂/AC materials with different TiO₂ contents have been prepared depending on the carbon support and on the air treatment temperatures, being the homogeneity of the TiO₂ covering better in the materials prepared on the spherical CK carbon.

The crystallinity of the carbon support has an important effect on the crystallinity of the TiO₂ deposited and on the phase transformation temperatures from anatase to rutile. Thus, in materials prepared over CW, crystallinity of TiO₂ is improved with a heat-treatment in inert atmosphere and at 700 °C anatase is the only crystalline phase present. However, in the case of the materials prepared on CK, TiO₂ is highly crystalline after the air treatment, without the need of an additional thermal treatment in inert atmosphere, and at 700 °C both anatase and rutile are present in the materials.

The composite catalysts prepared on the spherical activated carbon CK with an air treatment at low temperature

and without further heat-treatments in inert atmosphere, samples TiO₂/CK-350 and TiO₂/CK-375, exhibit the best photocatalytic performances for the oxidation of propene at low concentration (100 ppmv) amongst all the samples studied, better than the hybrid materials prepared on the CW or than the pelletized materials from TiO₂ nanoparticles prepared using the same experimental procedure. These results remark the fact that, in the conditions studied, materials consisting on anatase, without any rutile fraction, are the most efficient for this application, in contrast to other studies from the literature that remark the positive role of the presence of a small percentage of rutile. Hence, the good behavior of samples prepared on CK, even at 365 nm wavelength, can be attributed to the good TiO₂ dispersion (deduced from SEM observation) and especially to the high crystallinity of the anatase TiO₂ prepared over the spherical CK activated carbon. These results underline the interest of using spherical activated carbons with good crystallinity as supports for the preparation of hybrid TiO₂/AC materials with high activity towards organic pollutants' oxidation.

Acknowledgements

M. Ouzzine thanks MAEC-AECID for a predoctoral fellowship. The authors thank Generalitat Valenciana (GVPRE/2008/004, Prometeo/2009/047), FEDER and Office of the Vice President for Research, Development and Innovation of University of Alicante (UAUSTI10-08) for financial support.

REFERENCES

- [1] Avila P, Bahamonde A, Blanco J, Sanchez B, Cardona AI, Romero M. Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. *Appl Catal B* 1998;17:75–88.
- [2] Wang S, Ang HM, Tade MO. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. *Environ Int* 2007;33:694–705.
- [3] De Witte K, Meynen V, Mertens M, Lebedev OI, Van Tendeloo G, Sepulveda-Escribano A, et al. Multi-step loading of titania on mesoporous silica: influence of the morphology and the porosity on the catalytic degradation of aqueous pollutants and VOCs. *Appl Catal B* 2008;84:125–32.
- [4] Jo W-K, Park K-H. Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application. *Chemosphere* 2004;57:555–65.
- [5] Alberici RM, Jardim WF. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl Catal B* 1997;14:55–68.
- [6] Tsoukleris DS, Maggos T, Vassilakos C, Falaras P. Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. *Catal Today* 2007;129:96–101.
- [7] Jo W-K, Park J-H, Chun H-D. Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning. *J Photochem Photobiol, A* 2002;148:109–19.
- [8] Toma F-L, Bertrand G, Begin S, Meunier C, Barres O, Klein D, et al. Microstructure and environmental functionalities of TiO₂-supported photocatalysts obtained by suspension plasma spraying. *Appl Catal B* 2006;68:74–84.

- [9] Yu H, Zhang K, Rossi C. Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst. *J Photochem Photobiol, A* 2007;188:65–73.
- [10] Ray MB. Photodegradation of the volatile organic compounds in the gas phase: a review. *Dev Chem Eng Miner Process* 2000;8:405–39.
- [11] Brigden CT, Poulston S, Twigg MV, Walker AP, Wilkins AJ. Photo-oxidation of short chain hydrocarbons over titania. *Appl Catal B* 2001;32:63–71.
- [12] Lillo-Ródenas MA, Bouazza N, Berenguer-Murcia A, Linares-Salinas JJ, Soto P, Linares-Solano A. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Appl Catal B* 2007;71:298–309.
- [13] Bouazza N, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO₂ for the oxidation of propene at low concentration. *Appl Catal B* 2008;77:284–93.
- [14] Bouazza N, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Photocatalytic activity of TiO₂-based materials for the oxidation of propene and benzene at low concentration in presence of humidity. *Appl Catal B* 2008;84:691–8.
- [15] Bouazza N, Ouzzine M, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. TiO₂ nanotubes and CNT-TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Appl Catal B* 2009;92:377–83.
- [16] Ouzzine M, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Carbon nanofibres as substrates for the preparation of TiO₂ nanostructured photocatalysts. *Appl Catal B* 2012;127:291–9.
- [17] Ouzzine M, Lillo-Ródenas MA, Linares-Solano A. Photocatalytic oxidation of propene in gas phase at low concentration by optimized TiO₂ nanoparticles. *Appl Catal B* 2013;134:333–43.
- [18] Wang S, Zhou S. Photodegradation of methyl orange by photocatalyst of CNTs/P-TiO₂ under UV and visible-light irradiation. *J Hazard Mater* 2011;185:77–85.
- [19] Yap P-S, Lim T-T, Srinivasan M. Nitrogen-doped TiO₂/AC bi-functional composite prepared by two-stage calcinations for enhanced synergistic removal of hydrophobic pollutant using solar irradiation. *Catal Today* 2011;161:46–52.
- [20] Fernández-Ibáñez P, Blanco J, Malato S, Nieves FJ. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Res* 2003;37:3180–8.
- [21] Molinari R, Mungari M, Drioli E, Di Paola A, Loddo V, Palmisano L, et al. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catal Today* 2000;55:71–8.
- [22] Dibble LA, Raupp GB. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams. *Environ Sci Technol* 1992;26:492–5.
- [23] Jiang G, Lin Z, Chen C, Zhu L, Chang Q, Wang N, et al. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. *Carbon* 2011;49:2693–701.
- [24] Van Grieken R, Aguado J, Lopez-Munoz MJ, Marugan J. Synthesis of size controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts. *J Photochem Photobiol, A* 2002;148:315–22.
- [25] Choi J, Ban J-Y, Choung S-J, Kim J, Abimanyu H, Yoo KS. Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂/γ-Al₂O₃ granules. *J Sol-Gel Sci Technol* 2007;44:21–8.
- [26] Mogyorosi K, Dekany I, Fendler JH. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir* 2003;19:2938–46.
- [27] Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film. *J Hazard Mater* 2002;93:331–7.
- [28] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, Delpeux S, Béguin F, Bonnamy S. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites. *Carbon* 2004;42:1147–51.
- [29] Nagaoka S, Hamasaki Y, Ishihara S, Nagata M, Iio K, Nagasawa C, et al. Preparation of carbon/TiO₂ microsphere composites from cellulose/TiO₂ microsphere composites and their evaluation. *J Mol Catal A: Chem* 2002;177:255–63.
- [30] Takeda N, Iwata N, Torimoto T, Yoneyama H. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide. *J Catal* 1998;177:240–6.
- [31] Wang X, Hu Z, Chen Y, Zhao G, Liu Y, Wen Z. Development and application of heat treatment line in medium plate mill. *Appl Surf Sci* 2009;255:3953–8.
- [32] Yoneyama H, Torimoto T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysis for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. *Catal Today* 2000;58:133–40.
- [33] Carpio E, Zuniga P, Ponce S, Solis J, Rodriguez J, Estrada W. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *J Mol Catal A: Chem* 2005;228:293–8.
- [34] Lim TT, Yap PS, Srinivasan M, Fane AG. TiO₂/AC composites for synergistic adsorption photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2011;41:1173–230.
- [35] Inagaki M, Hirose Y, Matsunaga T. Carbon coating of anatase-type TiO₂ through their precipitation in PVA aqueous solution. *Carbon* 2004;41:2619–24.
- [36] Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. *Appl Catal B* 2003;41:427–33.
- [37] Ao CH, Lee SC. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Appl Catal B* 2003;44:191–205.
- [38] Chiang YC, Huang CP. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* 2001;39:523–34.
- [39] Li Y, Li X, Li J, Yin J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Res* 2006;40:1119–26.
- [40] Zarezade M, Ghasemi S, Gholami MR. The effect of multiwalled carbon nanotubes and activated carbon on the morphology and photocatalytic activity of TiO₂/C hybrid materials. *Catal Sci Technol* 2011;1:279–84.
- [41] Wang Q, Liang X, Qiao W, Liu C, Liu X, Zhan L, et al. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene. *Fuel Process Technol* 2009;90:381–7.
- [42] Liu Z, Ling L, Qiao W, Liu L. Preparation of pitch-based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene. *Carbon* 1999;37:663–7.
- [43] Zhu Z, Li A, Yan L, Liu F, Zhang Q. Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinylbenzene-derived polymer by ZnCl₂ activation. *J Colloid Interface Sci* 2007;316:628–34.
- [44] Wang Q, Liang XY, Zhang R, Liu CJ, Liu XJ, Qiao WM, et al. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres and their adsorption of dibenzothiophene. *New Carbon Mater* 2009;24:55–60.
- [45] Dong S, Zhou D, Bi XT. Effects of liquid and gas flow rates on the performance of a fluidized bed photocatalytic reactor. *Int J Chem Reactor Eng* 2008;6:A100.
- [46] Baek M-H, Yoon J-W, Hong J-S, Suh J-K. Application of TiO₂-containing mesoporous spherical activated carbon in a fluidized bed photoreactor-adsorption and photocatalytic activity. *Appl Catal A* 2013;450:222–9.
- [47] Wang S, Ji L, Wu B, Gong QM, Zhu YF, Liang J. Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂ supported on carbon nanotubes. *Appl Surf Sci* 2008;255:3263–6.

- [48] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, De La Casa-Lillo MA, Linares-Solano A. CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998;14:4589–96.
- [49] Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*, vol. 21. New York: Marcel Dekker; 1988. p. 1–146.
- [50] Jagiello J, Thommes M. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon* 2004;42:1227–32.
- [51] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. London: Academic Press; 1999.
- [52] Tsumura T, Kojitani N, Izumi I, Iwashita N, Toyoda M, Inagaki M. Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity. *J Mater Chem* 2002;12:1391–6.
- [53] Inagaki M, Nonaka R, Tryba B, et al. Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity. *Chemosphere* 2006;64:437–45.
- [54] Inagaki M, Kojin F, Tryba B, et al. Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance. *Carbon* 2005;43:1652–9.
- [55] Zhang J, Huang Z-H, Xu Y, Kang F-Y. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *New Carbon Mater* 2011;26:63–70.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VIII. RESUMEN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta Memoria de Tesis, y los artículos recogidos en ella, muestran los resultados del estudio realizado sobre la fotooxidación de propeno en fase gas a baja concentración (100 ppmv) utilizando materiales basados en dióxido de titanio sintetizados mediante el método sol-gel.

En concreto se han utilizado dos tipos de materiales, nanopartículas de TiO_2 (capítulos 4 y 5) y materiales híbridos TiO_2 nanoestructurado/material carbonoso (capítulos 6 y 7).

Las nanopartículas de dióxido de titanio se han estudiado: i) por permitir determinar, de forma clara, la influencia de las propiedades del fotocatalizador en la aplicación seleccionada, ii) por ser materiales que se pueden preparar con propiedades distintas, entre las que destacan porosidad y cristalinidad, modificando sus condiciones de síntesis y iii) por la gran influencia de estos parámetros en fotocatalisis y, en particular, en la oxidación fotocatalítica de propeno. En este sentido, para la aplicación seleccionada resulta interesante preparar materiales nanoestructurados basados en dióxido de titanio que combinen elevada superficie específica y elevada cristalinidad y estudiar el efecto de la proporción anatasa-rutilo en la actividad de los materiales preparados.

Las nanopartículas de TiO_2 son muy interesantes, pero tienen el inconveniente de obtenerse en forma de polvo, con los consiguientes problemas de aplicación en sistemas en fase líquida o gas. Por ello, resulta de gran interés inmovilizar el TiO_2 nanoestructurado en algún soporte con el fin de preparar materiales híbridos. La selección de los soportes carbonosos se ha realizado en base a estudios previos que han mostrado resultados prometedores con este tipo de materiales en base a sus porosidades, a la variabilidad de éstas y a sus propiedades de conductividad eléctrica. Por ello, una parte de este trabajo de Tesis se ha centrado en la preparación y estudio de híbridos TiO_2 nanoestructurado/material carbonoso.

En el caso de la síntesis de nanopartículas, se han seguido dos rutas: i) una estudiando dos agentes de hidrólisis e intentando reducir las temperaturas máximas alcanzadas en las etapas de síntesis, con el fin de preparar materiales con elevada superficie específica y distinta cristalinidad, y ii) otra seleccionando y desarrollando un

nuevo método de síntesis que permita preparar, a bajas temperaturas, nanopartículas que combinen elevada porosidad y elevada cristalinidad.

En la primera ruta, que corresponde al capítulo 4, se ha comparado el uso de ácido acético y de isopropanol como agentes de hidrólisis en la preparación de dióxido de titanio mediante el método sol-gel. La etapa de gelificación se ha llevado a cabo a 70 °C y, tras la síntesis, ha tenido lugar una etapa de secado en estufa a 100 °C. Adicionalmente, se ha estudiado el aplicar un tratamiento de calcinación posterior a diferentes temperaturas (300-800 °C) con el fin de modificar la cristalinidad de los materiales.

En la segunda ruta, que corresponde al capítulo 5, la síntesis se ha llevado a cabo seleccionando y desarrollando un método que permite sintetizar nanopartículas de TiO₂, idealmente cristalinas, mediante el método sol-gel a 40 °C. En esta vía de síntesis, asistida por Pluronic P123 como surfactante, se ha llevado a cabo la extracción-cristalización con HCl/etanol o HI/etanol a 78 °C y un secado a 60 °C. Así, en esta segunda ruta de síntesis las temperaturas empleadas son menores con el objetivo de intentar preparar materiales con elevada porosidad.

Respecto a los materiales híbridos TiO₂/carbón, éstos se han preparado soportando el dióxido de titanio sintetizado in-situ mediante el método sol-gel sobre los distintos materiales carbonosos, empleando como soportes bien nanofibras de carbón con distintas propiedades (porosidad, cristalinidad y química superficial) (Capítulo 6) ó carbones activados esféricos y/o granulares (Capítulo 7).

En relación con la preparación de materiales híbridos se debe destacar que, previo a su desarrollo, se realizó un estudio amplio con el fin de determinar las condiciones experimentales idóneas de la síntesis sol-gel del TiO₂ para que se obtuvieran cubrimientos homogéneos de los materiales carbonosos con el TiO₂. Estas condiciones de síntesis no coinciden exactamente con las empleadas en los capítulos dedicados a la síntesis de nanopartículas.

A continuación se destacan los principales resultados obtenidos en los capítulos mencionados (4, 5, 6 y 7).

Capítulo 4

- Empleando las condiciones experimentales detalladas en el Capítulo 4 se han podido preparar materiales basados en nanopartículas de TiO_2 , tanto cuando se emplea ácido acético (AA) como cuando se emplea isopropanol (IP) como agentes de hidrólisis. La Figura 1 presenta las imágenes de TEM de las nanopartículas de TiO_2 preparadas mediante los dos agentes de hidrólisis, obtenidas sin aplicar un tratamiento térmico tras la etapa de secado (WT). Como se observa, la cristalinidad es mayor para la muestra preparada mediante AA. Dicha muestra presenta un tamaño cristalino de fase anatasa de 7 nm y una superficie específica BET de $271 \text{ m}^2/\text{g}$.

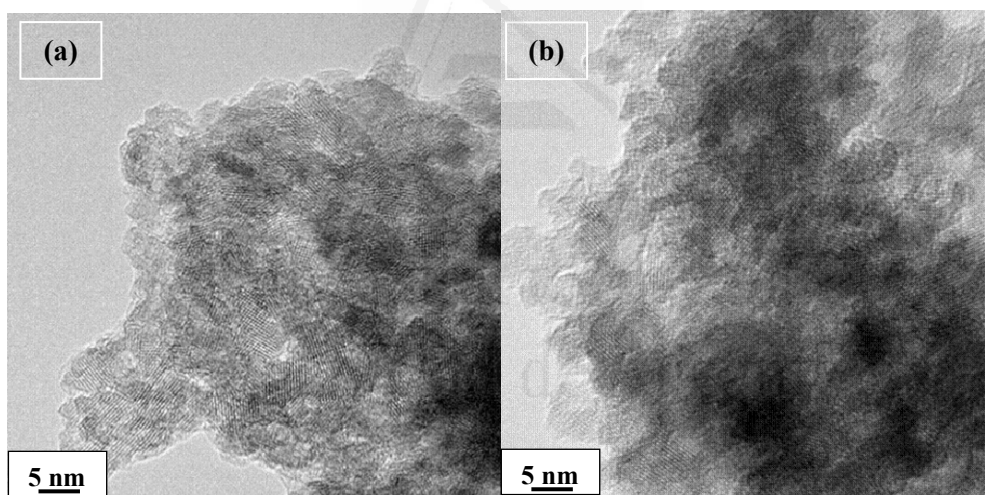


Figura 1. Micrografías TEM de las nanopartículas: a) TiO_2 -AA-WT y b) TiO_2 -IP-WT.

- El efecto de un tratamiento térmico en aire tras la etapa de secado se ha estudiado de forma similar en las dos series de catalizadores. Se observa una disminución progresiva del área superficial del dióxido de titanio con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico (de 271 a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ y de 256 a $0 \text{ m}^2/\text{g}$ para las series TiO_2 -AA y TiO_2 -IP, respectivamente). Esta disminución va unida a un aumento de la cristalinidad y del tamaño de los cristales de anatasa, debido a la sinterización y transformación progresiva de la fase anatasa a la fase rutilo.

- Los tratamientos térmicos ensayados tras la etapa de síntesis han permitido obtener fase anatasa, mezcla anatasa-rutilo ó fase rutilo en las dos series de muestras. En la serie de catalizadores TiO₂-AA la fase anatasa se mantiene hasta temperaturas elevadas (600 °C-700 °C), mientras que en la serie TiO₂-IP a partir de 600 °C sólo se detecta fase rutilo.
- El estudio de la actividad fotocatalítica de propeno realizado en algunos de los fotocatalizadores preparados se presenta, a modo de resumen, en la Figura 2.

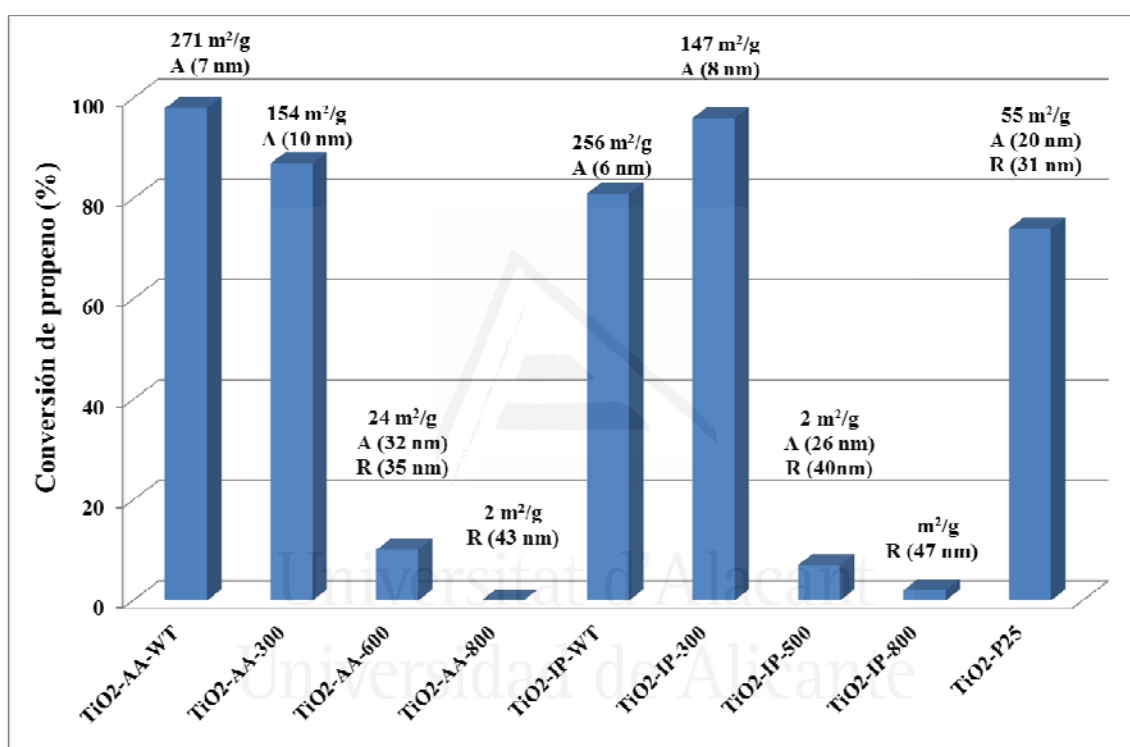


Figura 2. Conversión de propeno empleando un flujo de 30 ml/min para algunas nanopartículas de TiO₂ usando la lámpara UV de 365 nm. Para cada muestra se incluyen la superficie BET, las fases cristalinas, A para anatasa y R para rutilo y entre paréntesis el tamaño de la fase cristalina correspondiente, determinado mediante difracción de rayos X. Se incluye P25 como material de referencia.

- Respecto a la oxidación fotocatalítica de propeno, en las condiciones experimentales estudiadas los catalizadores que sólo contienen fase anatasa son más activos que aquellos que contienen rutilo. Este es un resultado importante en relación a lo que se recoge en la bibliografía, donde se muestran resultados

distintos, a veces contradictorios, respecto al efecto de las fases cristalinas presentes en la composición de los fotocatalizadores.

- Las nanopartículas de TiO₂ preparadas con ácido acético y sin tratamiento térmico adicional (TiO₂-AA-WT) son las que presentan la mayor actividad fotocatalítica de propeno de entre los materiales estudiados, posiblemente por su elevada superficie y cristalinidad (véase Figuras 1 y 2).
- Las nanopartículas preparadas usando isopropanol han mostrado una buena actividad tras un tratamiento térmico de calcinación a temperaturas moderadas, entre 300-400 °C, debido al aumento de cristalinidad del TiO₂-IP.
- Se ha estudiado el uso de lámparas con distintas longitudes de onda (257.7 y 365 nm), observándose un efecto importante en la actividad fotocatalítica de propeno a baja concentración (100 ppmv). Así, la fotoactividad de las muestras preparadas en este estudio es mejor con la lámpara 365 nm que con la de 257.7 nm, en contraste con lo que sucede con TiO₂-P25. Esta mayor actividad a longitudes de onda cercanas al visible es un resultado muy interesante, por la posibilidad de poder emplear dichos fotocatalizadores con luz solar. Además, la mayor parte de los fotocatalizadores de la bibliografía son más activos con las lámparas UV de menores longitudes de onda (más energéticas) que con las de 365 nm, lo que contrasta con los resultados obtenidos en el presente estudio.
- La mayor parte de las muestras preparadas en este trabajo son más activas que el P25 usado como referencia, obteniéndose muestras muy interesantes para las dos series, AA e IP.

Capítulo 5

- Se ha desarrollado un método de cristalización de xerogeles de TiO₂ novedoso, basado en el tratamiento con mezclas ácido/etanol a reflujo a 78 °C. Su ventaja principal respecto a los tratamientos convencionales (calcinación o hidrotermal) es el proporcionar un mejor control del tamaño y de la fase cristalina resultante.

- Este método se basa en dos etapas, la síntesis del xerogel de dióxido de titanio en presencia del surfactante Pluronic 123 y la denominada extracción-cristalización (extracción del surfactante y cristalización del TiO_2).
- Dos ácidos han sido investigados (HCl y HI). Los dos permiten cristalizar los xerogeles de manera selectiva en fase anatasa y con pequeños tamaños de cristal (5-7 nm), a la vez que se preservan las propiedades texturales. En general, las muestras se caracterizan por tener una distribución de porosidad bimodal (micro y mesoporos) y superficies específicas que rondan los 246-268 m^2/g .
- Cuando se emplea etanol en la etapa de extracción-cristalización en lugar de mezclas ácido/etanol se obtienen materiales esencialmente amorfos que presentan porosidades muy superiores (superficies específicas en torno a 460 m^2/g) y distribuciones de porosidad similares a las anteriores.
- Los resultados de la actividad fotocatalítica respecto a la oxidación de propeno con estos materiales y con el material de referencia TiO_2 -P25 se recogen en la Figura 3.
- Se observa que todas las muestras preparadas mediante el método desarrollado son activas para la oxidación fotocatalítica de propeno, siendo los materiales preparados por extracción-cristalización con la mezcla HCl-EtOH (TiO_2 -Cl-Cl-20 y TiO_2 -I-Cl-20) los que muestran una actividad fotocatalítica de propeno mayor, en comparación con aquellos en los que la extracción se ha llevado a cabo con HI-EtOH ó con etanol. Estos materiales son también superiores al fotocatalizador de referencia TiO_2 -P25.
- Las buenas actividades de las muestras TiO_2 -Cl-Cl-20 y TiO_2 -I-Cl-20 pueden explicarse fundamentalmente en base a su elevada cristalinidad, al pequeño tamaño de la fase anatasa y, especialmente, a las energías de banda prohibida de estos materiales (véase Tabla 1), ya que estas son del mismo orden que la energía correspondiente a la longitud de la onda de la lámpara UV empleada (365 nm).

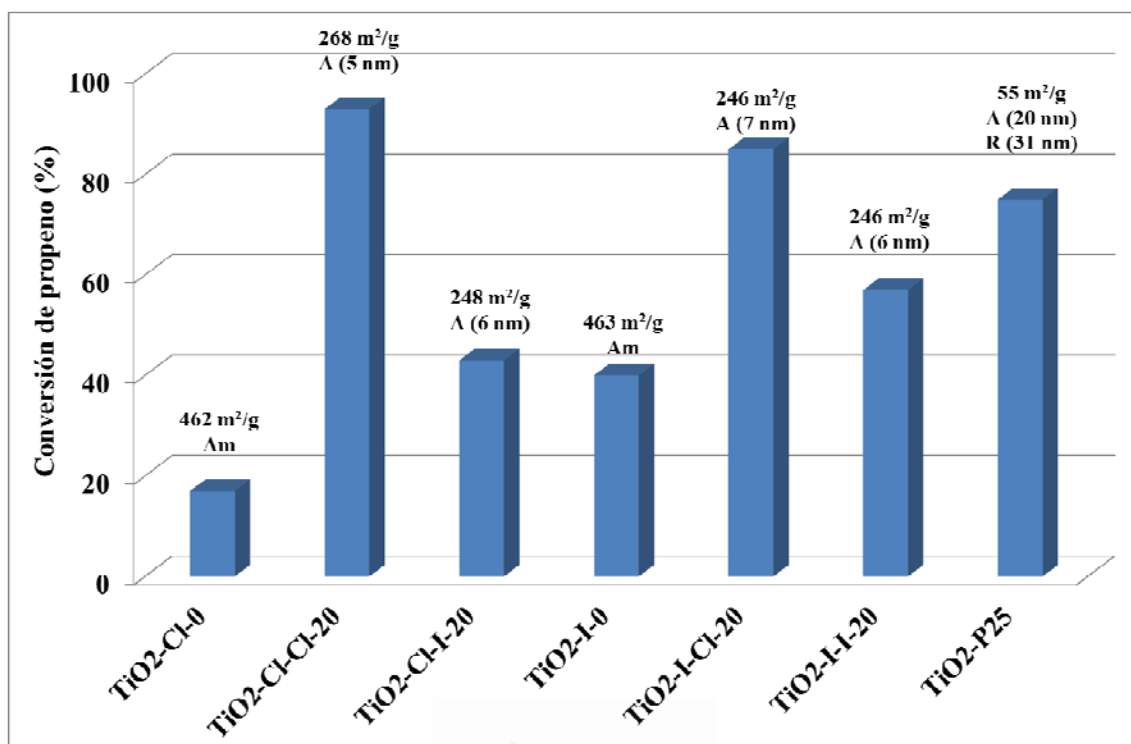


Figura 3. Conversión de propeno empleando un flujo de 30 ml/min para algunas nanopartículas de TiO₂ usando la lámpara 365 nm. Para cada muestra se incluyen la superficie BET y se indica si es un material amorfo (Am) ó las fases cristalinas que presenta, A para anatasa y R para rutilo y entre paréntesis el tamaño de la fase cristalina correspondiente, determinado mediante difracción de rayos X. Se incluye P25 como material de referencia.

Tabla 1. Longitudes de onda del borde de absorción (λ) y valores de energía de banda prohibida (E_g) para las muestras preparadas y para el TiO₂-P25 usado como referencia.

Muestra	λ_1 (nm)	E_{g1} (eV)	λ_2 (nm)	E_{g2} (eV)
TiO ₂ -CI-0	390	3.18	-	-
TiO ₂ -CI-CI-20	402	3.08	-	-
TiO ₂ -CI-I-20	561	2.21	676	1.83
TiO ₂ -I-0	519	2.39	640	1.93
TiO ₂ -I-CI-20	409	3.03	-	-
TiO ₂ -I-I-20	606	2.04	687	1.80
TiO ₂ -P25	409	3.03	-	-

Capítulo 6

- Se ha logrado soportar TiO_2 nanoestructurado sobre distintas nanofibras de carbón obteniéndose recubrimientos homogéneos sobre algunos de los soportes carbonosos utilizados, como muestra la Figura 4. En concreto, cuando se emplean nanofibras con baja o moderada cristalinidad (Gun-ei y Pyrograph) se consigue un recubrimiento homogéneo. En cambio no sucede así cuando se usan nanofibras con alta cristalinidad (GANF).

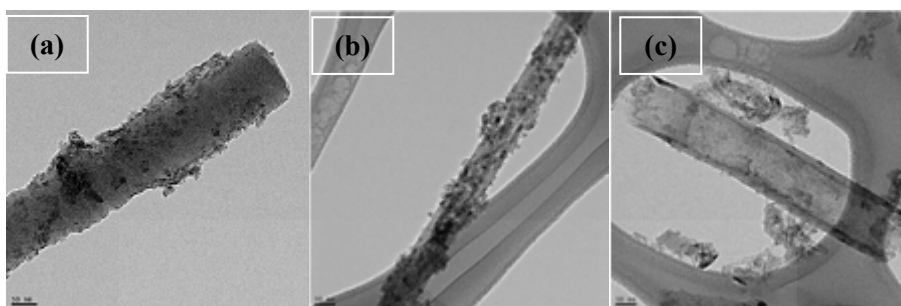


Figura 4. Imágenes de TEM de (a) $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$; (b) $\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$; (c) TiO_2/GANF .

- Se ha estudiado la realización de un tratamiento de oxidación sobre las nanofibras Gun-ei y GANF previo al depósito de TiO_2 . Los resultados obtenidos han mostrado que dicho tratamiento aumenta la cantidad depositada de TiO_2 (véase la comparación entre $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$ y $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$ en la Tabla 2). Sin embargo, la oxidación previa no afecta a la homogeneidad del recubrimiento, de forma que Gun-ei-ox se recubre homogéneamente con TiO_2 , mientras que con GANF-ox no se consigue un cubrimiento homogéneo (Figura 5).

Tabla 2. Contenido en TiO_2 de los materiales híbridos (TiO_2/NFCs)

Muestras	TiO_2 (% en peso)	S_{BET} (m^2/g)
$\text{TiO}_2/\text{Gun-ei}$	27	112
$\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$	37	358
$\text{TiO}_2/\text{Pyrograph}$	43	112

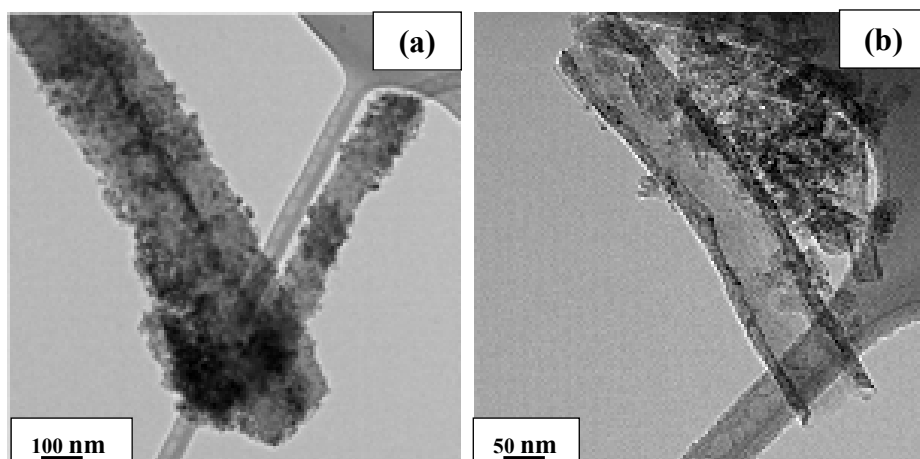


Figura 5. Micrográficas TEM de los híbridos: a) $\text{TiO}_2/\text{Gun-ei-ox}$ y b) $\text{TiO}_2/\text{GANF-ox}$.

- La combustión en aire de las nanofibras de aquellos materiales híbridos TiO_2/NFCs en los que el recubrimiento con dióxido de titanio es homogéneo permite eliminar la nanofibras de carbón y, con ello, preparar nanofibras de TiO_2 (Figura 6). Éstas presentan fase anatasa de pequeño tamaño cristalino y superficies específicas en el rango de 29-43 m^2/g , superiores a las obtenidas en estudios previos.

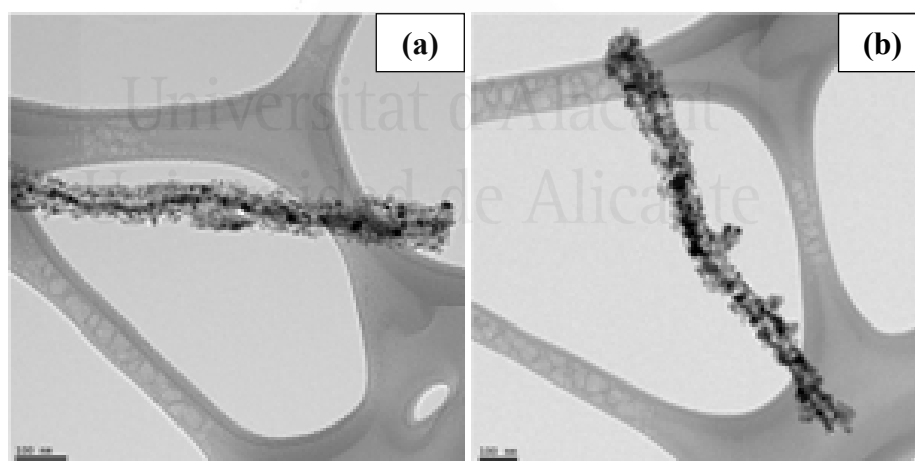


Figura 6. Micrográficas TEM de las nanofibras de TiO_2 : a) $\text{NF-TiO}_2\text{-Gun-ei}$ y b) $\text{NF-TiO}_2/\text{Pyrograph}$.

- Los resultados de la actividad fotocatalítica en la oxidación de propeno realizada con estas muestras se recogen en la Figura 7. Se puede concluir que estos materiales son activos, siendo los híbridos TiO_2/NFC más activos que las nanofibras de TiO_2 , lo que confirma la importancia de presencia de los materiales de carbón en la composición de los fotocatalizadores.

- Se observa que todos los materiales preparados han mostrado una actividad fotocatalítica significativa, siendo especialmente interesantes los materiales híbridos TiO_2/NFC . El buen comportamiento de los materiales híbridos se puede explicar debido a la influencia de la nanofibras de carbón en la estabilización, (durante el tratamiento térmico) de la fase anatasa con un tamaño cristalino pequeño, por la disminución de la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco en el dióxido de titanio y por su capacidad de adsorción del propeno a oxidar.

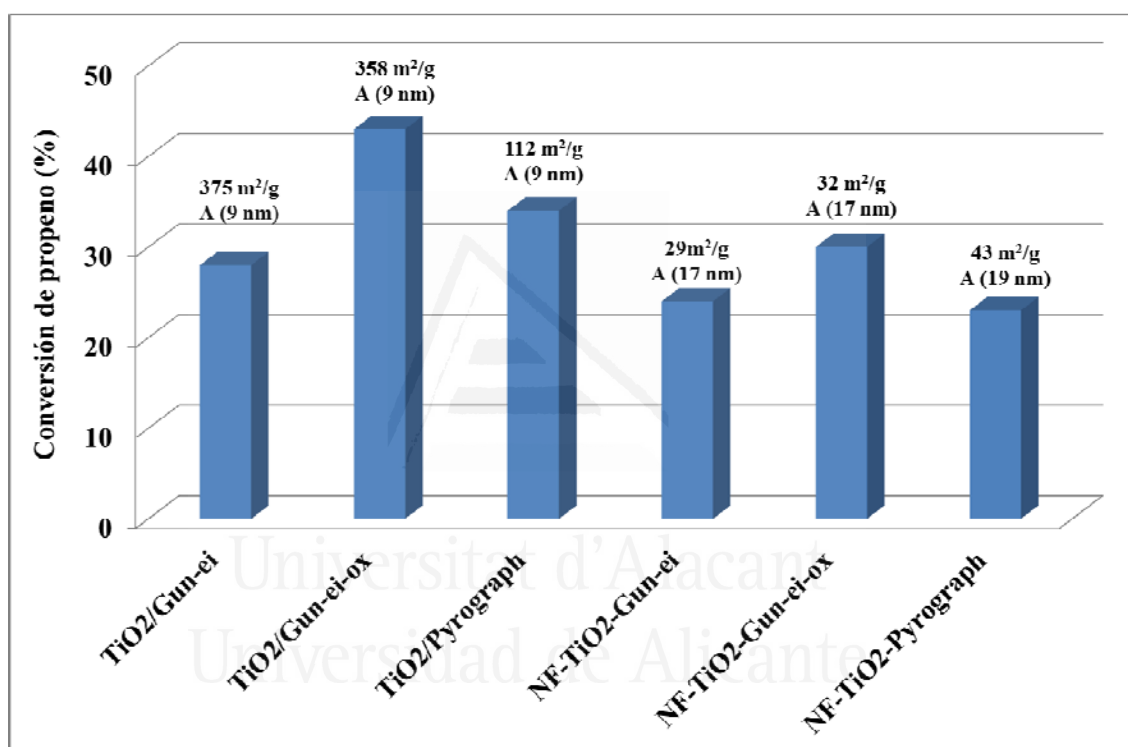


Figura 7. Conversión de propeno empleando un flujo de 30 ml/min para los materiales híbridos TiO_2/NFC y las nanofibras de TiO_2 usando la lámpara 257.7 nm. Para cada muestra se incluyen la superficie BET, la fase cristalina anatasa (A) y entre paréntesis el tamaño de la fase cristalina, determinado mediante difracción de rayos X.

Capítulo 7

- Se han preparado materiales híbridos TiO_2/CA mediante el método sol-gel usando dos carbones activados con distintas morfologías y propiedades como soportes, uno granular (CW) y uno esférico (CK). El soporte esférico ha sido

seleccionado con una cristalinidad intermedia de acuerdo con los resultados del capítulo anterior.

- Los materiales híbridos preparados han sido tratados térmicamente en aire a diferentes temperaturas (300-375 °C) (véase Figura 8). Además, se ha analizado el efecto de un tratamiento térmico posterior en atmosfera inerte (500-700 °C).
- Los materiales híbridos preparados presentan diferentes contenidos en TiO₂ (3-95% en peso) según el soporte usado y las temperaturas y condiciones del tratamiento térmico posterior a la síntesis, siendo los recubrimiento más homogéneos los obtenidos sobre el carbón esférico (véase Figura 8).
- El orden estructural del soporte tiene un efecto importante en la cristalinidad del TiO₂ soportado y en las temperaturas de transformación de fase de anatasa a rutilo. Así, la fase anatasa se mantiene estable a temperaturas altas en los híbridos TiO₂/CW, pero no en el caso de los híbridos TiO₂/CK.

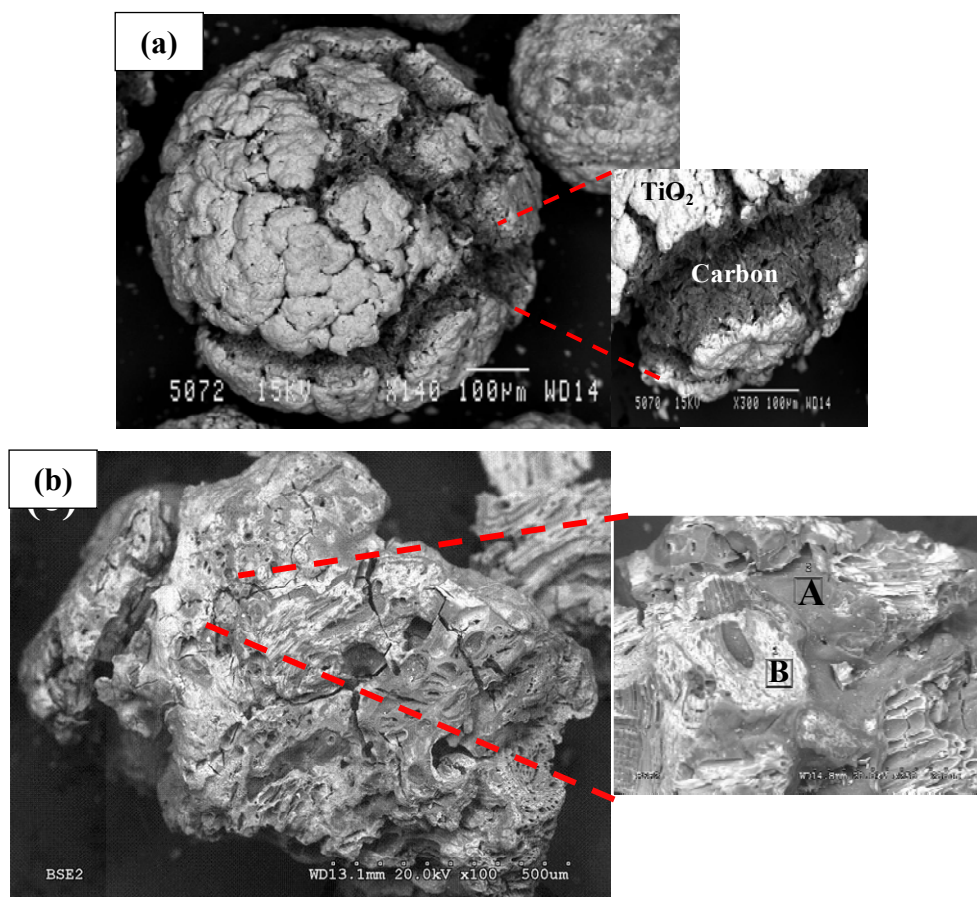


Figura 8. Micrografías SEM de los híbridos: a) $\text{TiO}_2/\text{CK-350}$ y b) $\text{TiO}_2/\text{CW-300}$.

- Los fotocatalizadores preparados usando el carbón esférico (CK) tratados en aire exhiben mejores resultados en la oxidación fotocatalítica de propeno a baja concentración que los híbridos preparados usando el carbón granular (CW) ó los pellets de TiO_2 preparados a partir de TiO_2 sintetizado por el método sol-gel en las mismas condiciones que se emplean para la síntesis de TiO_2 soportado (véase Figura 9).
- El buen comportamiento de los híbridos TiO_2/CK se atribuye a la buena dispersión de TiO_2 en la superficie del CK y, especialmente, a la alta cristalinidad del TiO_2 presente en este material, inducida por el orden estructural del soporte esférico empleado.
- Estos resultados ponen de manifiesto la ventaja, en relación con otros materiales carbonosos, de la utilización de carbones activados esféricos como soportes en la

preparación de materiales híbridos TiO_2/CA para la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

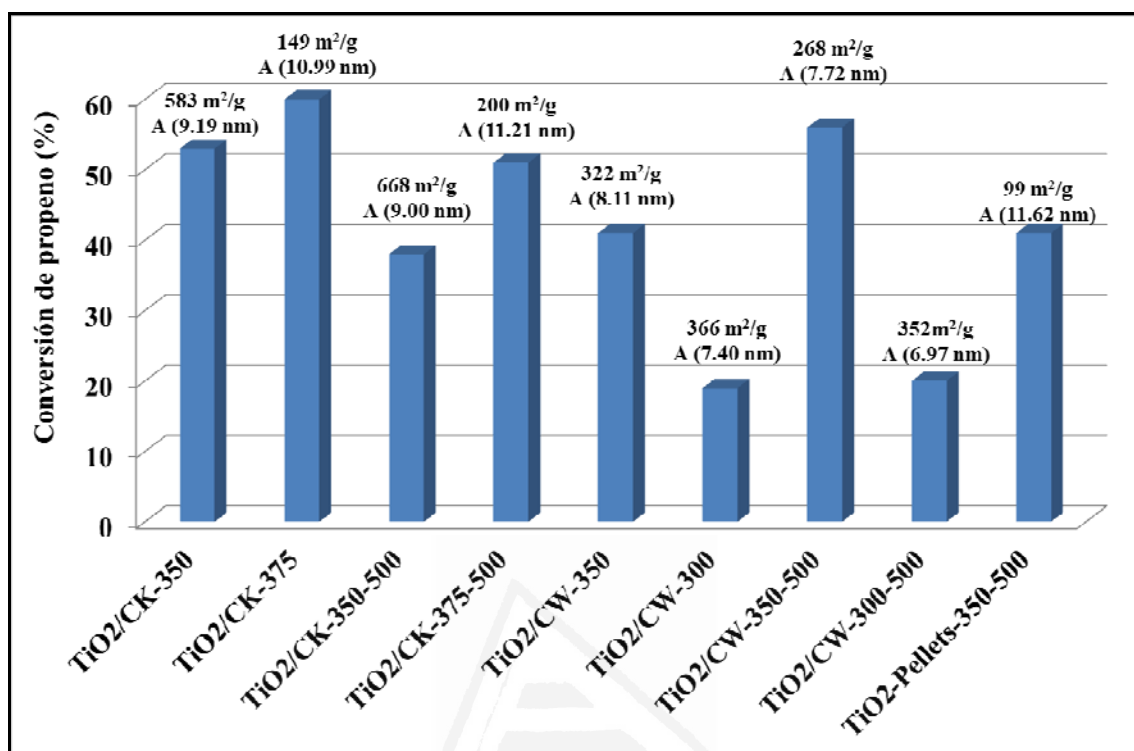


Figura 9. Conversión de propeno empleando un flujo de 30 ml/min para algunos materiales híbridos usando la lámpara de 365 nm (Se emplea $\text{TiO}_2\text{-Pellets-350-500}$ como material de referencia). Para cada muestra se incluyen la superficie BET, la fase cristalina anatasa (A) y entre paréntesis el tamaño de la fase cristalina, determinado mediante difracción de rayos X.

CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES GENERALES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los resultados y conclusiones más significativos de cada uno de los artículos incluidos en este trabajo de Tesis, que se presenta por compendio de publicaciones, están lógicamente recogidos en cada uno de ellos y, además, han sido resumidos en el Capítulo 8

El presente capítulo, combinando el conjunto de las conclusiones presentadas en los trabajos publicados, presenta las conclusiones generales más importantes obtenidas, que se resumen a continuación.

En el presente estudio se han conseguido preparar diversos fotocatalizadores y ensayarlos en la oxidación de propeno a baja concentración. Estos fotocatalizadores se han obtenido de dos formas; i) como nanopartículas de TiO_2 con superficies específicas variables (hasta $460 \text{ m}^2/\text{g}$), con o sin cristalinidad, con distintos porcentajes de fases anatasa-rutilo y distintos tamaños cristalinos y ii) como nanopartículas de TiO_2 soportadas sobre carbones activados (materiales híbridos TiO_2/C), que presentan propiedades variables dependiendo del soporte carbonoso empleado, de las condiciones experimentales de síntesis y de la cantidad de TiO_2 depositado.

En relación con la preparación de las nanopartículas de TiO_2 las conclusiones han sido las siguientes:

1) Las nanopartículas preparadas con ácido acético (AA) e isopropanol (IP) como agentes de hidrólisis sin tratamiento de calcinación posterior presentan superficies específicas entre $256\text{-}271 \text{ m}^2/\text{g}$ y fase cristalina anatasa, con tamaños cristalinos entre 6-7 nm. La transformación de esta fase a mezcla anatasa-rutilo ó a rutilo mediante un tratamiento térmico requiere temperaturas inferiores en la serie $\text{TiO}_2\text{-IP}$ que en la serie $\text{TiO}_2\text{-AA}$.

2) Se pueden sintetizar materiales que combinen anatasa con pequeño tamaño cristalino y elevada superficie específica ($246\text{-}268 \text{ m}^2/\text{g}$) mediante un proceso de extracción-cristalización de los xerogeles de TiO_2 novedoso basado en el tratamiento con mezclas ácido/etanol a reflujo ($78 \text{ }^\circ\text{C}$). Los ácidos investigados (HCl y HI) permiten cristalizar los xerogeles de manera selectiva a la fase anatasa y con tamaños cristalinos de anatasa comprendidos entre 5-7 nm, a la vez que se preservan las propiedades

texturales, caracterizadas por una porosidad que contiene micro y mesoporos. Cuando en la etapa de extracción-cristalización no se emplea ácido y se lleva a cabo sólo con etanol, se consiguen materiales con mayores superficies específicas, en el rango de 460 m²/g, pero amorfos.

3) Cuando se emplea ácido-etanol en la etapa de extracción-cristalización, las mezclas HCl-EtOH proporcionan catalizadores más activos para la oxidación de propeno que los sistemas HI-EtOH. Las buenas actividades de las muestras preparadas con HCl-EtOH se han atribuido a distintos parámetros, entre los que destacan sus propiedades texturales, cristalinas y la similitud entre la energía de banda prohibida de estas muestras y la de la radiación UV usada en estos ensayos (365 nm).

4) Los resultados de la actividad fotocatalítica por la oxidación de propeno han mostrado la importancia de la porosidad y la cristalinidad del TiO₂ en esta aplicación, de forma que los fotocatalizadores con elevada superficie específica, elevada cristalinidad y fase cristalina 100% anatasa son los más fotoactivos. Además, para conseguir elevadas actividades es interesante que las energías de banda prohibida sean del mismo orden que la energía de la radiación UV empleada en el proceso fotocatalítico. De entre las distintas nanopartículas de TiO₂ preparadas destacan por sus buenas actividades las muestras TiO₂-AA-WT, TiO₂-IP-300, TiO₂-AA-300, TiO₂-IP-400 y TiO₂-Cl-Cl-20, entre otras, con un mejor comportamiento que el TiO₂-P25 usado como referencia.

5) La muestra TiO₂-AA-WT, preparada mediante hidrólisis con ácido acético, secado a 100 °C y sin post-tratamiento térmico, resulta ser el mejor de los fotocatalizadores obtenidos, presentando una conversión de propeno del ~98% para el flujo de 30 ml/min usando una lámpara UV-A de 365 nm. En el caso de la serie TiO₂-IP es necesario un post-tratamiento térmico a temperatura moderada (300-400 °C) para mejorar la cristalinidad del TiO₂ y así aumentar su actividad.

En relación con la preparación de los materiales híbridos TiO₂/C las conclusiones han sido las siguientes:

1) El orden estructural/cristalinidad de los soportes carbonosos tiene gran relevancia para conseguir cubrimientos homogéneos de dióxido de titanio, siendo los soportes más adecuados los que presentan un orden estructural medio o bajo. Un tratamiento de oxidación superficial sobre el material carbonoso, previo al depósito del dióxido de titanio, aumenta la cantidad de TiO_2 depositado sin afectar a la homogeneidad del recubrimiento.

2) Se pueden preparar nanofibras con 100% TiO_2 por quemado en aire de los soportes carbonosos en los materiales híbridos que presentan un cubrimiento homogéneo de TiO_2 . De esta forma se han preparado nanofibras 100% TiO_2 con superficies específicas entre 29-43 m^2/g .

3) La comparación entre la actividad de los híbridos TiO_2/NFC y la de las nanofibras 100% TiO_2 preparadas a partir de ellos ha mostrado que los mejores resultados se consiguen con los híbridos, lo que destaca el interés de la presencia de los soportes carbonosos para esta aplicación.

4) De entre los distintos híbridos destacan los preparados con el carbón activado esférico (CK), con un orden estructural intermedio y con una elevada superficie específica, en comparación con los obtenidos con las distintas nanofibras de carbón, con superficies específicas intermedias, o con el carbón granular CW, con una superficie específica más elevada. Este resultado se explica, entre otros aspectos, teniendo en cuenta que el orden estructural intermedio del soporte (CK) favorece que el TiO_2 soportado presente también una cierta cristalinidad, lo que es muy interesante de cara a la aplicación fotocatalítica de estos materiales.

5) El mejor híbrido ha sido el $\text{TiO}_2/\text{CK-375}$, que se ha preparado por tratamiento en aire a 375 °C y sin ningún posterior tratamiento en N_2 . Con él se ha alcanzado una conversión de propeno del ~60% usando la lámpara UV-A (365 nm) con un flujo de 30 ml/min. La conversión alcanzada con $\text{TiO}_2/\text{CK-375}$ es, además, superior a la que se obtiene con un material aglomerado en forma de pellets preparado a partir las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas mediante este mismo procedimiento pero en ausencia de soporte, lo que destaca el interés de la presencia de un material de carbón en la composición de los fotocatalizadores.