UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO QUÍMICA

<u>Trabajo de Tesis Doctoral</u>:

Materiales de TiO_2 modificados con paladio (II). Síntesis, caracterización y aplicación para la degradación fotocatalítica de contaminantes.

<u>Tesista</u>:
Ing. Lucía Rossi

<u>Directoras</u>:
Dra. Paula I. Villabrille,
Dra. Janina A. Rosso

<u>Año</u>: 2022

MATERIALES DE TiO_2 MODIFICADOS CON PALADIO (II).

Síntesis, caracterización y aplicación para la degradación fotocatalítica de contaminantes.

Tesis doctoral presentada por:
Ing. Lucía Rossi

Directoras:
Dra. Paula I. VIllabrille
Dra. Janina A. Rosso

"En la naturaleza no existen cosas tales como número o cantidad, porque número y cantidad solo se refieren a la división. Tampoco existe algo así como el tiempo en la eternidad, porque el tiempo no tiene más referencia que el presente, si hay algo así como el presente."

Margaret Cavendish, Fantasías filosóficas

Agradecimientos

Quiero agradecer principalmente a mis directoras de tesis, Paula y Janina, que fueron quienes me guiaron y acompañaron en el camino de la ciencia, sus consejos y apoyo hicieron que sea posible este logro. Cada una con su impronta, me abrió la mente para hacerme nuevas preguntas que me llevaron a aprender cosas nuevas y con ello ir escribiendo página a página el presente trabajo.

Al personal del CINDECA, especialmente a Magda que me abrió las puertas del laboratorio y me ayudo con todos esos pequeños secretos que tenían los equipos, con quién disfrutamos también bailar unas cumbias. A Dolo, una compañera del camino, cada pregunta que me surgía sabía que ella tenía la respuesta. A Belén y Lili compañeras de oficina, por los momentos compartidos y las sonrisas cómplices.

Al personal del INIFTA y al grupo del primer piso, gracias por aceptarme en el laboratorio. A Paula C. por su ayuda y compañerismo.

Agradezco mucho al grupo "Procesos foto-Fenton y fotocatalítico para la descontaminación de aguas" del INTEC de Santa Fe, particularmente a Marce y Lucila, por una colaboración muy enriquecedora en la cual tuve la oportunidad de trabajar en sus instalaciones.

Muchas gracias a Francisco, Sergio y Luisa, y al "Grupo de investigación en materiales de carbón", que sin conocerme me permitieron realizar una estadía de trabajo en sus laboratorios en la Universidad de Granada (UGR). A Jesica, Esther, Nerea, Dani, Juan, Ana y Stefi, que me ayudaron con todo lo relacionado al trabajo y me hicieron sentirme como en casa.

A las cátedras de Diseño Óptimo y de Laboratorio de Ingeniería química, por darme la posibilidad de ser docente de la Facultad donde estudié y por permitirme ser parte del equipo. Gracias a su comprensión en los momentos en que tuve que enfocarme en mi trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) que ha financiado la beca con la cual he podido dedicarme a mis estudios de Doctorado. A la Universidad de La Plata (UNLP) y a las posibilidades que me dio el sistema educativo gratuito de este país, sin ello hubiera sido muy difícil poder llegar a esta instancia. A la

AUIP, por la beca que me permitió llevar a cabo una estadía en la UGR. A la SACAT, gracias a la cual pude realizar una pasantía en la Universidad Nacional del Sur.

Quiero agradecer a mi sostén más importante, mi familia, Silvi y Pelu, llegar hasta acá no hubiera sido posible sin su apoyo. Su ejemplo de esfuerzo y constancia me acompañaron en todo este trayecto, así también como su infinito cariño. A mi hermano Nacho, por ser tan atento y confiable, sé que siempre cuento con vos.

A mis queridas amigas de la facu, y en especial a mis "compañeras de tesis" Maia, Flor y Eli, que me dieron el apoyo psicológico y profesional para llevar a cabo este trabajo.

A Fran, gracias por tus palabras y cariño.

A mis amigas/os que conocí en cursos y congresos a lo largo del doctorado, Ariel, Emilce Daniela, Eli, el Pocho y Ro, sus charlas y risas me acompañaron en momento únicos y hermosos.

Al grupo que arrancó con Luis de inglés, y sumó a Mari y Gabi y a sus parejas, por más planes de viajes compartidos.

A la flaca, Dani, Caro y Ele, cada una a su modo me acompaño y me escuchó, contar con ustedes me aliviano el camino. Las adoro.

Índice

1. Introducción y objetivos 1
   1.1. Importancia del agua 1
   1.2. Métodos de tratamiento de efluentes líquidos 3
   1.3. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) 4
   1.4. Utilización de TiO_2 como fotocatalizador 6
      1.4.1. Método de síntesis de TiO_2 8
      1.4.2. Modificaciones en la síntesis de TiO_2 9
      1.4.3. Inmovilización del material 14
   1.5. Contaminantes orgánicos 15
      1.5.1. Fenol 15
      1.5.2. Hormonas 17
      1.5.3. Antibióticos 18
   1.6. Objetivos 20
2. Materiales y métodos 22
   2.1. Reactivos, solventes y equipamiento general 22
   2.2. Síntesis de los materiales 22
      2.2.1. Síntesis de TiO_2 (Síntesis A) 23
      2.2.2. Síntesis de TiO_2 con iones metálicos 23
      2.2.3. Síntesis de TiO_2 con el agregado de surfactante 24
      2.2.4. Síntesis de TiO_2 asistida por microondas (Síntesis B) 24
      2.2.5. Síntesis de TiO_2 con el agregado de óxido de grafeno (Síntesis C) 25
      2.2.6. Inmovilización de los materiales sobre placas de vidrio 26
   2.3. Caracterización de materiales 28
      2.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS) 28
      2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD) 29
      2.3.3. Fisisorción de Nitrógeno 30
      2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) 31
      2.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión con unidad de Barrido (TEM/STEM). ..31
      2.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) 32
      2.3.7. Termogravimetría (TGA) 32
      2.3.8. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) 32
      2.3.9. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) 33
   2.4. Ensayos fotocatalíticos 33
      2.4.1. Rayonet 33
      2.4.2. Solar Box 35
      2.4.3. Irradiación con lámpara LED MiniSol 37
      2.4.4. Exposición a la luz solar natural 37
      2.4.5. Microrreactor continuo y simulador de luz solar 39
   2.5. Técnicas analíticas 43
      2.5.1. Determinación de carbono total 43
      2.5.2. Espectroscopía UV-visible 43
      2.5.3. Cromatografía líquida (HPLC) 44
      2.5.4. Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HR-MS) 45
      2.5.5. Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) 45
   ANEXO 46
3. Resultados y discusión: materiales basados en TiO_2 52
   3.1. Caracterización y fotoactividad 52
      3.1.1. Efecto de la temperatura de calcinación del TiO_2 obtenido por síntesis A 52
      3.1.2. TiO_2 sintetizado en presencia de iones de metálicos 58

3.1.3. Materiales de TiO_2 modificados con paladio 63
3.1.4. Materiales de TiO_2 modificados con surfactante 76
3.1.5. Materiales de TiO_2 preparados con la asistencia de microondas (Síntesis B) 90
3.1.6. Efecto del agregado de óxido de grafeno (Síntesis C) 97
3.2. Aplicación de materiales 107
3.2.1. Efecto de la radiación utilizada 107
3.2.2. Degradación de Eritromicina (Eri) 110
3.2.3. Selectividad: Degradación de fenol en presencia de ácido húmico 111
4. Resultados y discusión: películas basadas en TiO_2 119
4.1. Caracterización y fotoactividad 119
4.2. Aplicación de las películas en un microrreactor continuo utilizando un simulador solar 130
5. Conclusiones 141
Bibliografía 143

Introducción
y
Objetivos

1. Introducción y objetivos

La creciente demanda de la sociedad actual ha convertido a la contaminación en un problema mundial. En particular, existe un marcado deterioro de la calidad del agua. Por esta razón, hallar métodos eficientes y sustentables para su descontaminación es un importante desafío científico y tecnológico para preservar la salud de la población y el ecosistema.

En la última década, se ha determinado la presencia de microcontaminantes orgánicos en los efluentes líquidos industriales, así como también en fuentes de agua superficial y subterránea (Luo *et al.*, 2014; López-Pacheco *et al.*, 2019). Debido a esto, se ha promovido la investigación para el desarrollo de tratamientos que degraden eficientemente estos compuestos.

Desde hace más de 20 años, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) han sido estudiados para el saneamiento de aguas. Por medio de estos, es posible transformar completamente el contaminante mediante su mineralización, y la de las especies intermediarias de reacción, a dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos o a productos menos tóxicos (Andreozzi *et al.*, 1999; Litter, 2005; Brame *et al.*, 2014; Yap *et al.*, 2019; Giwa *et al.*, 2021).

En este trabajo, se han desarrollado materiales para su aplicación como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes en medio acuoso, haciendo hincapié en que sean selectivos en matrices de agua complejas y activos bajo la irradiación de luz solar.

1.1. Importancia del agua

El agua se considera uno de los recursos no renovables más importantes del planeta y la principal fuente de vida. Nos constituye en un promedio de un 70 %, y es el sustento de vastos ecosistemas que hacen posible la existencia del mundo tal cual es. Es buscada en los ambientes más inhóspitos, en planetas lejanos y también asteroides como prueba de la existencia de vida, al mismo tiempo que es utilizada como fuente de combustible para que sean posibles estas misiones.

En las últimas décadas, el rápido desarrollo de la industrialización, el crecimiento de la población, los desastres naturales y la contaminación directa han llevado a la escasez de agua potable, convirtiéndose en un problema mundial (Dong *et al.*, 2015; Household and Water, 2020; Long *et al.*, 2020). Actualmente, según un informe de UNICEF y la Organización Mundial de la Salud, aproximadamente 2200 millones de personas en todo el mundo no cuentan con servicios de agua potable, 4200 millones de personas carecen de servicios de saneamiento y 3000 millones no poseen instalaciones básicas para el lavado de manos (Household and Water, 2020).

El tratamiento eficaz de las aguas residuales industriales y municipales para permitir su reciclaje, reduciría la carga sobre el suministro de agua dulce y contribuiría a una gestión sostenible en zonas con escasez (Dong *et al.*, 2015).

En relación con ello, entre las normativas internacionales se puede citar la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, en la que se establece un marco comunitario de actuación con respecto a las políticas en aguas (The European Parlament and the Council of the EU, 2000). En Argentina, la Ley Nacional N°24051, a través de su Decreto reglamentario N°831/93, establece niveles guía para determinados parámetros en lo referente a calidad para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional y para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial y en aguas saladas superficiales. En la provincia de Buenos Aires, la Ley N°12257, a través de la cual se aprobó el Código en que se formula la política del agua, y la Resolución ADA N°336/03, modificada por la Resolución N°335/08, establece los parámetros de calidad de descargas de efluentes líquidos a distintos cuerpos receptores.

A través de estas normativas se promueve y exige el tratamiento de las aguas residuales, con lo cual es indispensable el estudio de métodos eficientes y sostenibles que permitan la descontaminación de estas.

1.2. Métodos de tratamiento de efluentes líquidos

El tratamiento del agua está relacionado con la importancia del agua segura, con turbidez baja o nula, libre de contaminación biológica, libre de metales pesados y de sustancias orgánicas persistentes.

En Argentina, las leyes antes mencionadas establecen los valores límites de control por concentración para determinados parámetros analizados, estos son: pH, sólidos sedimentables en 10 min y 2 h, Demanda Bioquímica de Oxígeno a 5 días, Demanda Química de Oxígeno, Oxígeno consumido al permanganato, Sustancias Solubles en éter etílico, Hidrocarburos, Sustancias Activas al azul de metileno, Sustancias reactivas al azul de o-toluidina, cianuro, cobre, cadmio, plomo, cinc, níquel, cromo y mercurio (Bormioli *et al.*, 2018). En general, para cumplir con estos requisitos se realiza una serie de tratamientos convencionales que se presentan en la Figura 1.1. (Mason, 1996; AySA, 2022).

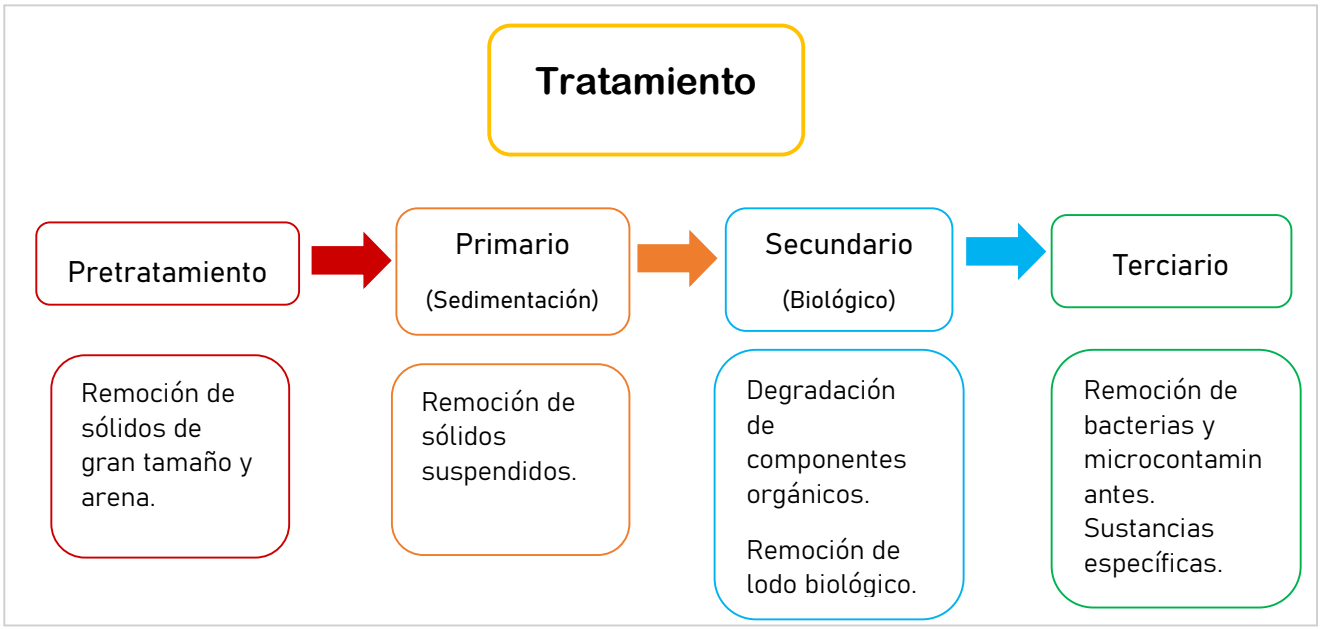


Figura 1.1. Etapas de tratamiento por métodos convencionales.

- *Pretratamiento*

Esta etapa es aplicada, en el caso de las aguas superficiales. Es necesaria para la remoción de sólidos de gran tamaño, como maderas, botellas, papeles, etc. La filtración convencional puede ser utilizada con este objetivo, se suelen emplear filtros de tipo enrejado de distinto espaciado (Mason, 1996; Smith and Scott, 2005).

- *Tratamiento primario. Tratamiento físico - químico.*

Esta etapa hace referencia a una amplia variedad de técnicas que solas o combinadas permiten hacer frente a numerosos tipos de contaminantes (aceites y grasas, partículas en suspensión, sustancias coloidales, colorantes, materia orgánica no biodegradable, metales disueltos, hidrocarburos, etc.). Se trata de tecnologías convencionales como sedimentación, coagulación, floculación, decantación, filtración, adsorción, cloración y ozonización, entre otras (Arques, Amat and Santos-Juanes, 2009).

- *Tratamiento secundario. Tratamiento biológico.*

Cuando la contaminación es biodegradable, la eliminación de la materia orgánica es factible mediante este proceso, que es económico y eficiente (D. Chen *et al.*, 2020a). El tratamiento biológico puede ser aerobio o anaerobio, en función de lo que corresponda en cada caso. Este paso presenta como desventaja la dificultad en el control de la operación, que debe soportar fluctuaciones en la composición de los efluentes y en su volumen (Mason, 1996).

- *Tratamiento terciario. Tratamientos para refinado y depuración*

Se utiliza para lograr la limpieza o eliminación de las especies que no han sido desechadas en los tratamientos anteriores, como las sales disueltas, arsénico, minerales, metales pesados, virus y los compuestos orgánicos no biodegradables (biorrecalcitrantes). Incluye una serie de procesos físicos y químicos especiales con los que se consigue limpiar las aguas de estos contaminantes, se suele realizar una combinación de ellos, por ej. microfiltración, adsorción de carbono, ósmosis inversa, electro diálisis, entre otras (Mason, 1996; Arques, Amat and Santos-Juanes, 2009).

1.3. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los tratamientos convencionales descriptos previamente, no son lo suficientemente eficientes para la eliminación de contaminantes emergentes (Miranda-García *et al.*, 2011; D. Chen *et al.*, 2020b; Torres *et al.*, 2021). Los denominados contaminantes emergentes, son componentes procedentes de los productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, microplásticos y contaminantes orgánicos persistentes (derivados de las industrias textiles, químicas y petroquímicas, entre otras), que suelen ser volcados a cuerpos de agua sin previo tratamiento. Son muy difíciles de eliminar o degradar por medios naturales, y están presentando riesgos

crecientes para la salud humana y el ecosistema acuático (ONU, 2017; Peña-Guzmán *et al.*, 2019).

Para la remediación y detoxificación de estas aguas, se han obtenido buenos resultados evaluando una amplia variedad de tratamientos utilizando Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) (Andreozzi *et al.*, 1999; Litter, 2005; Chong *et al.*, 2010; Malato *et al.*, 2016; D. Chen *et al.*, 2020a; Giwa *et al.*, 2021).

Considerando los tipos de tratamientos mencionados en el apartado previo, los PAO se podrían utilizar a modo de pretratamiento, antes de un método biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como proceso de postratamiento (tratamiento terciario), para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Bailón-García *et al.*, 2017; Caregnato, Espinosa Jiménez and Villabrille, 2020; D. Chen *et al.*, 2020a). Los PAO pueden usarse solos o combinados entre ellos y con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Incluso son utilizados para la inactivación de bacterias y virus (van Grieken *et al.*, 2009; Malato *et al.*, 2016; Čizmić *et al.*, 2019).

El principio de estos procesos se basa en la generación *in situ* de radicales altamente reactivas, principalmente el radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$), en medio acuoso (Rodríguez *et al.*, 2004; Litter, 2005; Fagan *et al.*, 2016; Gowland, Robertson and Chatzisymeon, 2021). En general, estas técnicas combinan la luz UV/visible con aditivos como peróxido de hidrógeno, ozono, semiconductores (por ej. TiO_2), metales de transición (por ej. Fe), o utilizan radiación a longitudes de onda menores a los 200 nm. Según se combinen los aditivos y la luz, algunos de estos métodos se designan UV/H_2O_2, UV/H_2O_2/O_3, UV/TiO_2, UV/ H_2O_2/ Fe(2+) o Fe(3+) (reacción de foto-Fenton), etc. (Garcia Einschlag *et al.*, 2009).

El proceso de fotocatálisis heterogénea se destaca por su aplicación tanto en fase acuosa como gaseosa. Según la definición de la IUPAC, este proceso implica la aceleración de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador (semiconductor) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos (Herrmann, 2005; Garcia Einschlag *et al.*, 2009).

De acuerdo con el potencial del semiconductor para la oxidación o reducción del agua, este se puede clasificar en uno de estos tres grupos (Rodriguez *et al.*, 2005):

-Reductivo: Puede producir la reducción del agua y generar H_2, sin embargo, su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla. Ejemplos: CdTe, CdSe y Si.

-Oxidativo: Puede producir la oxidación del agua y generar O_2, ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo, el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua. Ejemplos: MoS_2, Fe_2O_3, WO_3 y SnO_2.

-Redox: En este caso existe la posibilidad tanto de oxidar como de reducir el agua. Ejemplos: CdS, $SrTiO_3$, TiO_2, ZnO, Nb_2O_5.

Entre los fotocatalizadores más utilizados, el TiO_2 es el que reúne una serie de características importantes, ya que es estable e inocuo, se utiliza en reacción en condiciones moderadas de temperatura y presión, es eficiente en la mineralización de contaminantes (Rodriguez *et al.*, 2005; Chen and Dionysios D Dionysiou, 2008; Garcia Einschlag *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010; Kumar and Devi, 2011).

1.4. Utilización de TiO_2 como fotocatalizador

El TiO_2 es capaz de generar formas reactivas de oxígeno como el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y el radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$) a partir de procesos catalíticos inducidos por luz. Estos procesos se basan principalmente en la irradiación del catalizador con fuentes de mayor energía que su energía de banda prohibida (E_{BG}), que para TiO_2 anatasa es 3,2 eV y para TiO_2 rutilo es 3,0 eV (Diebold, 2003; Sangiorgi *et al.*, 2017). De esta manera es posible la promoción de un electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando un hueco positivo (h^+) en la BV. Estos portadores de carga, e^- y h^+, pueden migrar hacia la superficie del semiconductor quedando atrapado sobre defectos de superficie o reaccionando con un aceptor o donor de electrones. En solución acuosa, el aceptor es O_2 y el donor es H_2O. Existe también la posibilidad de que estos portadores de carga puedan recombinarse entre sí, disipando el exceso de energía en forma de calor (Bahnemann, 2004; Fujishima, Zhang and Tryk, 2008; Vikrant *et al.*, 2019). En la Figura 1.2, se describe el proceso de la fotocatálisis heterogénea mediante TiO_2, en solución acuosa, donde se generan radicales $^{\bullet}OH$ que favorecen la degradación de los

compuestos orgánicos (Bahnemann, 2004; Fujishima, Zhang and Tryk, 2008; Vikrant *et al.*, 2019).

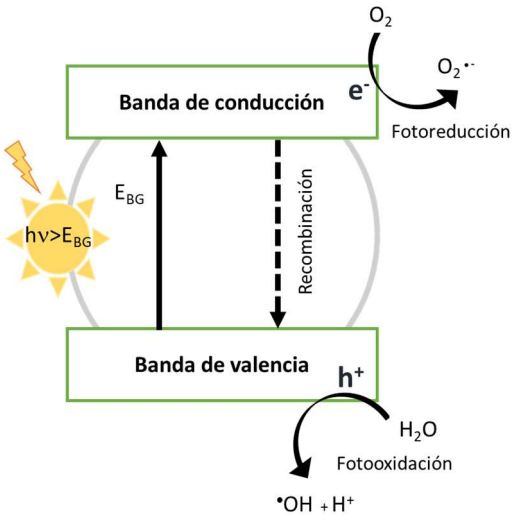


Figura 1.2. Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea en la superficie del TiO_2 en solución acuosa

Para la oxidación de un compuesto orgánico, la transferencia interfacial de las cargas, luego de la separación e^-/ h^+, puede producirse por cualquiera de los siguientes caminos: transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador (ver Ec. 1.1.a), o a través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, $^{\bullet}OH$ o $O_2^{\bullet-}$ (ver Ec. 1.3.b-c), o ambos caminos en simultáneo (Schneider *et al.*, 2014; Fagan *et al.*, 2016).

Contaminante orgánico + h^+ → → → H_2O + CO_2 *Ec. 1.1.a*

Contaminante orgánico + $^{\bullet}OH$ →→→ H_2O + CO_2 *Ec. 1.1.b*

Contaminante orgánico + $O_2^{\bullet-}$ →→→ H_2O + CO_2 *Ec. 1.1.c*

Estos procesos foto-inducidos sobre TiO_2, no solo han mostrado un alto potencial para ser aplicados en la eliminación de compuestos orgánicos, sino también para la inactivación de microorganismos en agua y aire (Zacarías *et al.*, 2012; Fagan *et al.*, 2016). Sin embargo, el TiO_2 presenta cuatro limitantes importantes a tener cuenta para su uso como fotocatalizador en la degradación de contaminantes en medio acuoso:

- requiere irradiación de la región UV para iniciar el proceso de fotocatálisis
- presenta una alta probabilidad de recombinación entre e^- (BC) y h^+(BV)

- no presenta selectividad en reacciones fotocatalíticas
- en forma de polvo es difícil de remover del medio de reacción

La actividad en el espectro visible (para la aplicación con irradiación solar) y la especificidad del material podrían mejorarse modificando las condiciones de síntesis del TiO_2. La problemática asociada a la utilización del catalizador como polvo en suspensión, se podría superar con su inmovilización sobre soportes adecuados según la aplicación.

1.4.1. Método de síntesis de TiO_2

El método sol-gel es un procedimiento que puede realizarse a partir de una solución con precursores alcóxidos (entre otros) y solventes, como se muestra en la Figura 1.3. (Brinker and Scherer, 1990). Es muy utilizado en la síntesis de materiales, ya que permite realizar modificaciones desde las etapas iniciales del proceso para que estos presenten características específicas. Mediante esta técnica es posible la obtención de polvos, esferas, películas, fibras, etc.

La preparación de polvos de TiO_2 con este método ofrece muchas ventajas sobre otros. Entre estas se destacan baja temperatura del proceso, alta pureza y homogeneidad de los productos obtenidos, ya que permite la mezcla de iones a escala molecular y. Adicionalmente, el proceso sol-gel permite un buen control del tamaño y forma de las partículas de los materiales elaborados. Permite estudiar el cambio en las condiciones de síntesis y con ello analizar un gran número de variables (Brinker and Scherer, 1990).

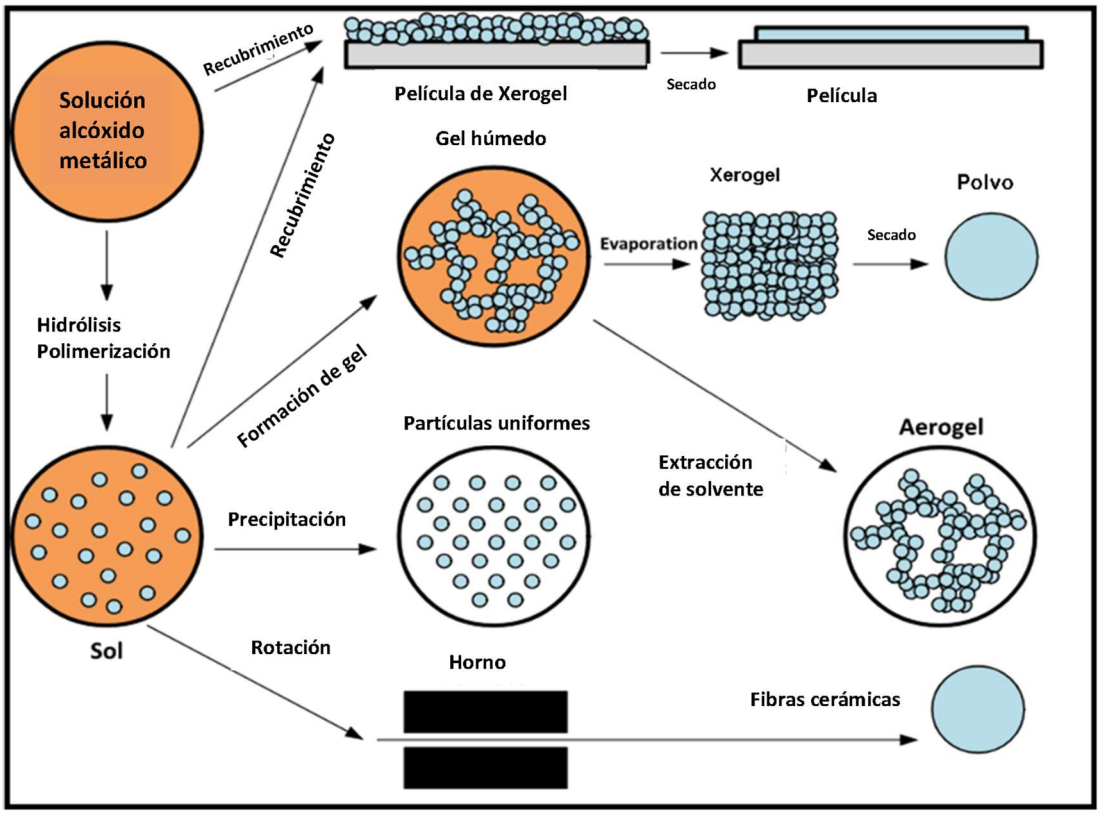


Figura 1.3. Diagrama del método sol-gel, utilizado en la obtención de TiO_2. Adaptada de Brinker y col. (Brinker and Scherer, 1990)

1.4.2. Modificaciones en la síntesis de TiO_2

Muchos estudios publicados en los últimos años han tenido como objetivo establecer las características específicas de materiales basados en TiO_2 para lograr una mejor eficiencia fotocatalítica, planteando sobrepasar las limitantes descriptas previamente.

- *Absorción de luz y recombinación hueco/electrón. Modificación con iones metálicos.*

Para superar las limitaciones de absorción de luz visible y alta recombinación, se han propuesto varios métodos de modificación del TiO_2, por ejemplo, dopaje con iones metálicos (Khaki *et al.*, 2017), carga de metal (Wenderich and Mul, 2016) y / o la introducción de una heterounión de semiconductores (Low *et al.*, 2017). El término dopaje se refiere a la introducción de especies iónicas en la red cristalina de un semiconductor. Carga de metal significa depositar nanopartículas metálicas en la superficie de un

semiconductor. Mientras que la heterounión de semiconductores implica una combinación de dos materiales semiconductores con diferentes estructuras de bandas.

La presencia de iones de Pd, V o Ce en el TiO_2 permiten la absorción de luz en regiones comprendidas entre 400 y 600 nm, ya que se genera una mezcla de los orbitales del metal con los orbitales d del Ti en el TiO_2, disminuyendo la E_{BG} (Li, Liu and Liu, 2009; Choi, Park and Hoffmann, 2010a; Chang and Liu, 2014; Zhou *et al.*, 2014; Martin *et al.*, 2017; Selishchev *et al.*, 2021).

La actividad catalítica inducida por luz de TiO_2 dopado con Ce y V, fue informada para la degradación de diversas sustancias, como colorantes orgánicos (Choi, Park and Hoffmann, 2010b; Yu *et al.*, 2019; Veziroglu *et al.*, 2020); (Vasilić *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2017; Nguyen, Fu and Juang, 2018), y compuestos fenólicos (Choi, Stathatos and Dionysiou, 2007; Choi, Park and Hoffmann, 2010b; Su et al., 2012; García-Zaleta et al., 2014; Palacio et al., 2017; Rossi et al., 2021).

Por otro lado, den base a la bibliografía consultada, se pudo identificar al paladio como un elemento versátil y prometedor para la modificación del TiO_2 utilizando cualquiera de las estrategias antes mencionadas. Se ha demostrado que la modificación del TiO_2 por paladio genera materiales muy activos para la degradación fotocatalítica de sustratos orgánicos como los colorantes (Huang, Pan and Chang, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Banerjee, Hamnabard and Joo, 2016; Xu *et al.*, 2016; Nguyen, Fu and Juang, 2018; Veziroglu *et al.*, 2020), anilina (Lee *et al.*, 2015), benceno (Selishchev *et al.*, 2021), 4-clorofenol (Kirilov *et al.*, 2006; García-Zaleta *et al.*, 2014), 2,4-dinitrofenol, paraoxón (Jin and Shiraishi, 2004), diclofenac, e isoproturon (García-Zaleta *et al.*, 2014).

Para la modificación de TiO_2 con iones de Pd, Yan y col. (Yan *et al.*, 2017) analizaron la inclusión o dopaje de Pd(2+) en la red de TiO_2, formando enlaces O-Pd-O en la superficie del material (Yan *et al.*, 2017). Estos enlaces dieron lugar a un nuevo nivel de energía (NE) sobre la BV del TiO_2, como se muestra en la Figura 1.4.(a). Los autores proponen que la existencia de O-Pd-O, mostró una mejora en la respuesta visible del material (400 - 800 nm), y se promovió la excitación de una mayor cantidad de portadores de carga fotogenerados. Determinaron que estos fueron separados de manera efectiva, prolongándose así la vida útil de los electrones fotogenerados.

Por otro lado, Zhou y col. (Zhou *et al.*, 2014), analizaron las modificaciones del TiO_2 con la carga de Pd metálico y la formación de PdO.

Cuando se encuentra Pd metálico depositado en la superficie del material, se produce la barrera de Schottky en la interfaz metal-semiconductor, que actúa como una trampa eficiente de e^-, retardando así el proceso de recombinación electrón-hueco (ver Figura 1.4.b.).

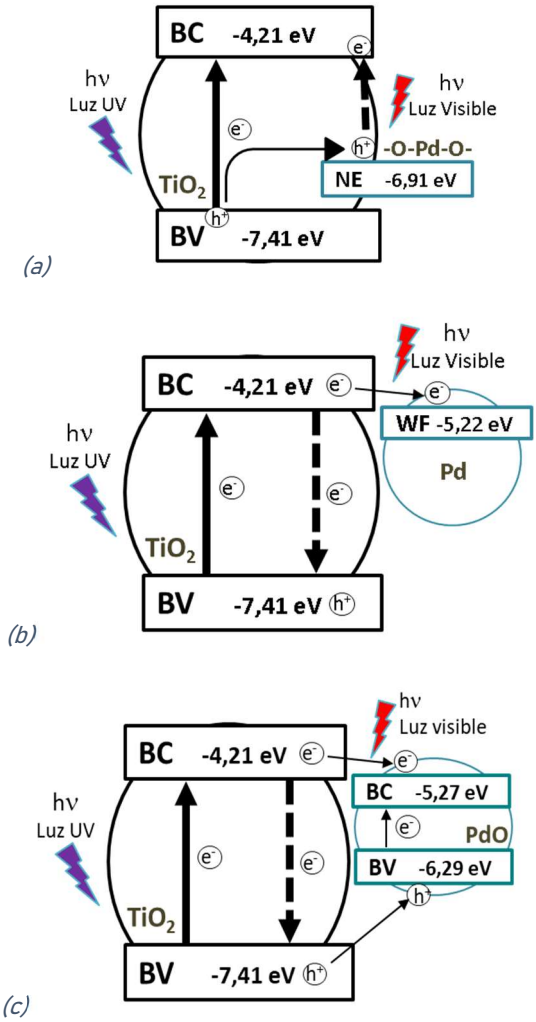


Figura 1.4. Esquema de los posibles mecanismos de separación electrón-hueco y arreglo de bandas de energía para modificaciones del TiO_2 por paladio: (a) dopaje, (b) carga de metal y (c) heterounión de semiconductores. WF: función de trabajo.

En el caso de la formación de PdO, un semiconductor de tipo p con valores de banda prohibida de 0,1 a 2,7 eV, tanto la BC (-5,27 eV) como la BV (-6,29 eV) se encuentran entre las de TiO_2 (-4,21 a -7,41 eV), como se muestra en la Figura 1.4.c. El efecto de la unión p-n cumple un rol importante en la reducción de la velocidad de recombinación del e^- con el h^+: la transferencia del e^- fotoinducido y del h^+ que se produce desde las partículas de TiO_2 a las de PdO prolonga la vida útil de los pares e^--h^+, (Zhou *et al.*, 2014).

- *Absorción de luz y recombinación hueco/electrón. Modificación con derivados de grafeno.*

Durante la última década se han publicado un gran número de artículos científicos relacionados con la preparación, caracterización y aplicación de un nuevo tipo de materiales basados en TiO_2 con derivados de grafeno, como: óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), para mejorar el rendimiento fotocatalítico (Fernández-Ibáñez *et al.*, 2015; Bailón-García *et al.*, 2017; Karaolia *et al.*, 2018; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019). Como resultado de la incorporación del carbono en la red de TiO_2, se obtiene un aumento del área superficial, una modificación en su estructura y una fuerte absorción de luz en el rango visible (como resultado de la disminución de E_{BG}). La presencia de estados de energía adicionales en el TiO_2, con la formación de vacancias de oxígeno y la especie Ti(3+), incrementa el número de sitios activos en la superficie modificada (Kusiak-Nejman and Morawski, 2019).

Adicionalmente, varios trabajos han evidenciado que los compuestos de TiO_2 con derivados de grafeno presentan una mayor absorción en toda la región visible (desde los 400 nm). Esto ocurriría debido a que la formación de enlaces entre TiO_2 y GO o rGO conllevaría a una interacción entre los orbitales *d*-π, que favorecería a la transferencia efectiva de los e^- fotogenerados desde la BC de TiO_2 (orbital *d*) al nivel de Fermi de los derivados de grafeno (orbital π). Esto reduciría la recombinación de los portadores de carga del TiO_2 y, permitiría que los e^- captados por GO o rGO, eventualmente, sean transferidos a la superficie para reaccionar con el oxígeno disuelto formando diferentes tipos de especies reactivas de oxígeno (Zhou *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2016; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019).

La mejora significativa en la actividad fotocatalítica ha sido informada por varios autores (Zhou *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Fernández-Ibáñez *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016; Bailón-García *et al.*, 2017; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019). Gracias a las propiedades de estos materiales, se han obtenido muy buenos resultados en la remoción de colorantes (Bailón-García *et al.*, 2017; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019), fenol (Fu *et al.*, 2016), antibióticos sulfametoxazoles, eritromicina y claritromicina (Karaolia *et al.*, 2018), la inactivación de *Escherichia coli* y esporas de *Fusarium solani* (Fernández-Ibáñez *et al.*, 2015; Karaolia *et al.*, 2018). Adicionalmente, en los últimos años se han publicado trabajos de materiales de TiO_2 modificados con derivados de grafeno y metales nobles (Pt, Ag o Pd) que presentan una buena actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes (Liu *et al.*, 2013; Safajou *et al.*, 2017; Huo, Yuan and Wang, 2019; Wang *et al.*, 2019).

- *Selectividad. Modificación con surfactantes.*

Debido a que las reacciones de degradación fotocatalizadas con TiO_2 están gobernadas por mecanismos de radicales libres, las velocidades de reacción de una amplia variedad de compuestos son del mismo orden. Por lo tanto, es difícil abordar la degradación preferencial de contaminantes por medio de este proceso, sin tener en cuenta los demás compuestos presentes en la matriz. Por ejemplo, los efluentes contienen bajas concentraciones de contaminantes objetivo junto con una alta carga de materia orgánica natural (MON).

En la mayoría de las aguas naturales, se encuentra que la concentración de MON varía entre 0,1 y 20 mg L^{-1} (Gowland, Robertson and Chatzisymeon, 2021) con propiedades químicas variables (Sillanpää, Ncibi and Matilainen, 2018). Particularmente, muchos estudios confirman el fuerte efecto inhibidor de las sustancias húmicas (SH), que constituyen gran parte de la MON, en la purificación de agua con fotocatalizadores de TiO_2 (Enriquez and Pichat, 2001; Zakersalehi, Nadagouda and Choi, 2013; Palacio *et al.*, 2017; Rossi *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021). De acuerdo con lo descrito por Ye y col. (Y. Ye *et al.*, 2019) el efecto inhibitorio de la MON se debe a tres causas:

1- Interviene como un "filtro UV interno", lo que disminuye la disponibilidad de luz UV para el TiO_2.
2- Puede actuar como *scavenger* de $^{\bullet}OH$ y h^{+}.
3- Se adsorbe competitivamente en la superficie del TiO_2.

Varias publicaciones describieron la modificación de materiales de TiO_2 utilizando un método sol-gel con el agregado de surfactantes, en particular surfactantes no iónico de la serie Tween (Lee *et al.*, 2005; Chen and Dionysios D. Dionysiou, 2008; García-Benjume, Espitia-Cabrera and Contreras-García, 2009; Zakersalehi, Nadagouda and Choi, 2013; Wiranwetchayan *et al.*, 2020). Chen y colaboradores, informaron que el incremento de la carga de surfactante durante la síntesis conduce a una mejora en el área superficial de los materiales, el volumen de poros, la absorción de radiación UV y la actividad fotocatalítica (Chen and Dionysios D. Dionysiou, 2008).

1.4.3. Inmovilización del material

El uso de material en polvo de TiO_2 como fotocatalizador en medio acuoso, resulta en una limitación en el momento de su remoción del efluente tratado, que usualmente se realiza por filtración (Miranda-García *et al.*, 2011). Hace más de 10 años, con motivo de facilitar ese procedimiento, se estudia el desarrollo de tecnologías para la formación de una película del material sobre un soporte (Manassero, Satuf and Alfano, 2017).

Se ha reportado la deposición de TiO_2 mediante distintos métodos y en diferentes sustratos: vidrio, cuarzo, cerámicos, metales y plásticos (Pozzo, Baltanás and Cassano, 1997; Khalaf *et al.*, 2019). Para la selección del soporte en cual se va a realizar la inmovilización se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones (Brinker and Scherer, 1990; Pozzo, Baltanás and Cassano, 1997; Miranda-García *et al.*, 2011):

- Ser inerte con el medio de reacción.
- Presentar fuerte adherencia con el material.
- Ser transparente a la radiación utilizada (dependiendo de la geometría del reactor).
- No debe afectar la actividad fotocatalítica por la interacción con el material.
- Presentar una gran área superficial específica.
- Ser resistente en ambientes oxidantes.
- Favorecer la separación final de fase líquido-sólido.
- Permitir diseños de reactores que faciliten los procesos de transferencia de masa.

El soporte más adecuado para fotocatálisis, por ser transparente a la luz, es el vidrio. Para la formación de una película sobre este, se han utilizado diversas técnicas: *sputtering*, ablación láser, pirolisis de *spray*, *dip coating* y *spin coating* (Kitazawa and Yamamoto, 2010; Chen, Koshy and Sorrell, 2015; Lionello *et al.*, 2017; Zarhri *et al.*, 2020; Alluqmani *et al.*, 2021; Curcio *et al.*, 2021; Velardi *et al.*, 2021).

Varios trabajos obtuvieron buenos resultados en la degradación de contaminantes utilizando fotocatalizadores basados en TiO_2 (inmovilizados por *dip coating*) (Manassero, Satuf and Alfano, 2017; Martin, Alfano and Satuf, 2019a).

1.5. Contaminantes orgánicos

1.5.1. Fenol

Entre los contaminantes biorecalcitrantes, los fenoles y sus derivados son de relevancia ambiental por su toxicidad, ya que presentan capacidad peroxidativa, son hematotóxicos y hepatotóxicos, y pueden provocar mutagénesis y carcinogénesis en los humanos y otros organismos vivos (EFSA, 2013; Lee *et al.*, 2019)

El fenol es un hidrocarburo aromático monosustituido (ver Figura 1.5.). En estado puro es un sólido blanco. Es soluble en agua, poco volátil y combustible.

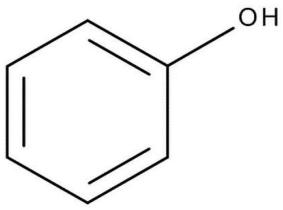


Figura 1.5. Estructura del fenol. Fórmula química:C_6H_5OH

Se encuentra en el ambiente como producto de procesos naturales o antropogénicos (NEPIS United States Environmental Protection Agency, 2016).

En la naturaleza, se produce en la descomposición del material orgánico, y también endógenamente en el intestino por el metabolismo de los aminoácidos aromáticos, generalmente, las concentraciones en orina no sobrepasan los 20 mg L^{-1} (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR))., 2021).

El fenol se utiliza como intermediario para la producción de muchos productos químicos industriales, como resinas fenólicas, alquilfenoles, caprolactama, ácido salicílico, nitrofenoles, difeniléteres y halofenoles. Se utiliza en pinturas y abrillantadores, en productos para el revestimiento de suelos, colas, adhesivos de 2 componentes y tintas de impresión (EFSA, 2013). Se encontró que las concentraciones típicas de compuestos fenólicos en aguas residuales de refinerías sin tratar se encuentran en el rango de 11 a 14 ppm (Lee *et al.*, 2019).

Las actividades domésticas e industriales descargan compuestos fenólicos nocivos y tóxicos en cuerpos de agua, incluidos ríos, lagos y el mar, lo que hace que la

degradación de los fenoles y sus derivados sea una preocupación mundial creciente (D. Chen *et al.*, 2020a).

La mayor exposición al fenol se encuentra en el ámbito laboral, donde se utiliza en los procesos de fabricación. Además, se ha encontrado en el agua potable, pudiendo permanecer durante una semana o más. Por otro lado, la exposición crónica de los consumidores por el uso de productos que contienen fenol, como ceras / abrillantadores para pisos, desinfectantes y cosméticos, puede ocurrir por inhalación y / o vía dérmica (EFSA, 2013).

Los principales metabolitos oxidativos del fenol son hidroquinona y catecol, ambos presentan riesgo de mutagénesis y carcinogenicidad hacia los seres humanos y otros organismos vivos.

El fenol y derivados fueron prohibidos para la formulación de productos de higiene personal, cosméticos y perfumes a través de la Resolución Mercosur GMC N°62/14 (2014). Además, la disposición Nº 1031/17 (2017) de la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT) prohibió la utilización de fenol como materia prima (CAS Nº 108-95-2) en la formulación de sustancias o preparaciones destinadas a la limpieza, lavado, odorización, desodorización, higienización, desinfección, para su utilización en el hogar, y/o ambientes colectivos públicos y/o privados.

Por medio de la Ley Nacional Nº 24.051 (1993), la República Argentina, establece un régimen de desechos de residuos peligrosos y niveles guía para la concentración de fenol en agua. En la misma se categoriza a los fenoles y compuestos fenólicos, como residuos especiales o peligrosos que deben ser controlados. El nivel guía de calidad de agua para fuentes de consumo humano con tratamiento convencional para fenol, se establece en 2 µg L^{-1}. En la provincia de Buenos Aires desde el 1995 está vigente la Ley Nº 11.720, que se ajusta a la Ley Nacional, y en el año 2003 se establece un valor de 0,5 mg L^{-1} de compuestos fenólicos como el límite para la descarga en aguas superficiales. En 2008, la Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires (ADA) estableció 1 µg L^{-1} como nivel guía de calidad de agua superficial para protección de la vida acuática.

Debido a su relevancia ambiental y a su conocido mecanismo de degradación, el fenol es frecuentemente utilizado como contaminante modelo (Serpone, 1997; M Maicu *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2019; Duan *et al.*, 2021). Por esa razón, la degradación fotocatalítica del fenol es útil para evaluar la eficiencia de los materiales y seleccionar los más prometedores, y para optimizar las condiciones de operación.

1.5.2. Hormonas

La 17-α-etinilestradiol (EE2), ver Figura 1.6., es una hormona sintética que se usa ampliamente en formulaciones de píldoras anticonceptivas orales y en terapia de reemplazo hormonal. Es considerada como un contaminante emergente, ya que se ha detectado en efluentes de aguas residuales y aguas naturales que reciben el aporte de plantas de tratamiento de aguas residuales en todo el mundo, lo que indica la remoción incompleta de esta por métodos convencionales. La EE2 tiene alta persistencia y tendencia a bioconcentrarse en los organismos (Martin, Alfano and Satuf, 2019a; González *et al.*, 2020; Torres *et al.*, 2021).

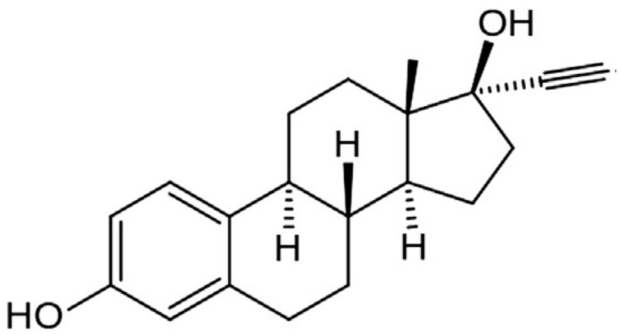


Figura 1.6. Estructura de EE2. Fórmula química: $C_{20}H_{24}O_2$

La hormona es liberada al ambiente por medio de la orina y las heces de las personas que la ingieren como medicamento (Miyagawa, Shinichi;Sato, Tomomi; Iguchi, 2016). La exposición prolongada a concentraciones ambientalmente relevantes de EE2 puede afectar la fisiología reproductiva de los peces al perturbar el desarrollo y la reproducción, por lo que posiblemente disminuya la fertilidad en las especies de peces silvestres y con ello se produzca una reducción del tamaño de la población a largo plazo (Jackson and Klerks, 2020; Young *et al.*, 2020; Mushirobira *et al.*, 2021).

En la provincia de Buenos Aires se han reportado concentraciones de EE2 en un rango de 43 a 187 ng L^{-1} en efluentes de aguas residuales y aguas receptoras (Young *et al.*, 2020).

En la Unión Europea, la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión del 20 de marzo de 2015, incluyó a la EE2 en la lista de sustancias bajo observación a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con

la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea. Actualmente, en la Argentina no hay legislación vigente para la EE2.

La degradación de EE2 utilizando fotocatalizadores basados en TiO_2 ha sido estudiada en los últimos años con muy buenos resultados (Brame *et al.*, 2015; Fagan *et al.*, 2016; Martin, Alfano and Satuf, 2019a).

1.5.3. Antibióticos

El uso generalizado de antibióticos ha llegado a una situación preocupante, debido a que puede derivar en la aparición de bacterias resistentes, así como también a que dichos antibióticos afecten negativamente a los ecosistemas y a los organismos que los habitan, planteando un riesgo ambiental que podría afectar a la salud humana a largo plazo (Karaolia *et al.*, 2018; Voigt, Savelsberg and Jaeger, 2018; Martínez, Soto and Lahora, 2020).

Los compuestos con actividad antibiótica se utilizan principalmente en medicina humana y veterinaria. Se suelen administrar con fines bactericidas, para la prevención de infecciones, para la conservación de alimentos y para el tratamiento de animales de compañía y ganado (Martínez, Soto and Lahora, 2020).

Entre otros antibióticos, la eritromicina (Eri), ver Figura 1.7., se ha encontrado en aguas subterráneas, aguas superficiales y suelo. La concentración más alta de Eri en efluentes se informó entre los 200 y 6000 ng L^{-1}, seguida por la del agua superficial, que se encuentra en niveles de 10 a 1700 ng L^{-1}. En el agua subterránea, se observaron valores de 50 ng L^{-1} (Batchu *et al.*, 2014; Voigt and Jaeger, 2017a; Martínez, Soto and Lahora, 2020).

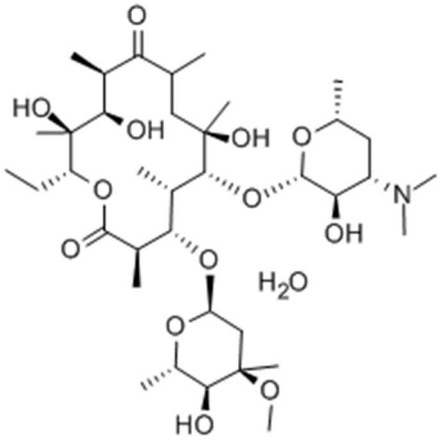


Figura 1.7. Estructura de eritromicina A (Eri) Fórmula química:$C_{37}H_{68}N_2O_{13}$

En la Unión Europea, la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión del 2015, incluyó algunos antibióticos como Eri, claritromicina y azitromicina en una lista de compuestos bajo observación a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, en conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea.

En los últimos años, la degradación de Eri por medio de luz UV y solar (Batchu *et al.*, 2014; Voigt and Jaeger, 2017a), y mediante la utilización de fotocatalizadores basados en TiO_2 ha dado muy buenos resultados (Xekoukoulotakis *et al.*, 2010; Karaolia *et al.*, 2018).

1.6. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es desarrollar nuevos fotocatalizadores para la destrucción selectiva de contaminantes en efluentes acuosos. Se plantea modificar las propiedades del TiO_2 para aumentar la eficiencia y especificidad en la degradación de compuestos fenólicos, en presencia de la materia orgánica natural, con irradiación solar. Se espera que estos estudios permitan la optimización del proceso para su potencial aplicación en descontaminación.

Los objetivos específicos son:

1. Síntesis y caracterización de materiales de TiO_2, modificado con iones metálicos, óxido de grafeno y/o con el agregado de surfactante.

2. Evaluación de la eficiencia y la selectividad de los materiales como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos.

3. Aplicación de los fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos utilizando luz solar natural.

4. Estudio de estrategias de inmovilización de los catalizadores y su aplicación para fotocatálisis en sistemas continuos de reacción.

Materiales y Métodos

2. Materiales y métodos

2.1. Reactivos, solventes y equipamiento general

En este trabajo se utilizaron una serie de reactivos y solventes que se describen en la Tabla 1 del Anexo. Estas sustancias fueron usadas sin tratamientos previos, ni purificación.

La suspensión de óxido de grafeno (GO), utilizada en una de las síntesis, fue preparada según Santiago y col. (Santiago *et al.*, 2018) por el Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Universidad de Granada.

Se utilizaron agua destilada (AD) y agua ultrapura (AUP). El AUP se obtuvo mediante un sistema de filtrado Millipore (>18 MΩ cm, < 20 ppb de carbono orgánico).

Las medidas de pH fueron realizadas utilizando cintas indicadoras de pH o un pHmetro de la marca Crison, modelo GLP 22.

Para las medidas de humedad y temperatura se utilizó un termohigrómetro digital marca Labklass, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 2 del Anexo.

2.2. Síntesis de los materiales

Los materiales de TiO_2 que se han preparado a lo largo de este trabajo fueron sintetizados mediante el método sol-gel. Con el objetivo de promover la mejora en la actividad fotocatalítica, para la degradación de contaminantes, se realizaron distintas modificaciones en las condiciones de síntesis.

A continuación, se describirán los distintos procedimientos para la síntesis de los materiales: *2.2.1.* Síntesis de TiO_2, y sus modificaciones; *2.2.2.* Síntesis de TiO_2 con iones metálicos; *2.2.3.* Síntesis de TiO_2 con el agregado de surfactante; *2.2.4.* Síntesis de TiO_2 asistida por microondas*; 2.2.5.* Síntesis de TiO_2 con el agregado de óxido de grafeno. Por último, *2.2.6.* Inmovilización de los materiales sobre placas de vidrio. La lista de todos los materiales sintetizados con las condiciones de síntesis se presenta en la Tabla 3 del Anexo.

2.2.1. Síntesis de TiO_2 (*Síntesis A*)

El procedimiento de obtención de TiO_2 se basó en el reportado por Martin y col. (Martin, Villabrille and Rosso, 2015). Inicialmente, se preparó una solución, *S1*, en un vaso de precipitado mezclando 50 mL de AD y 110 µL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), mediante agitación magnética a una velocidad de 350 rpm durante 5 min. Se midió un pH igual a 1. Por otro lado, se preparó una solución, *S2,* en una ampolla de 100 mL mezclando 50 mL de etanol absoluto (EtOH) con 5 mL tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP), bajo campana, con aire seco con una humedad relativa del 30%. Finalmente, se dosificó gota a gota (1,5 mL min^{-1}) la solución *S2* sobre la *S1*. Al finalizar esta etapa, se observó una suspensión blanquecina como resultado de la hidrólisis del precursor de Ti, lo que se corresponde con la formación del sol.

La relación molar de las sustancias empleadas, TTIP:EtOH:H_2O:HNO_3, fue de 1:40:169:0,1.

La dispersión resultante se mantuvo en agitación durante 24 h, a temperatura ambiente (25 °C). Luego, se secó en baño de arena a 55 °C.

Finalmente, el sólido obtenido fue molido y calcinado a temperaturas de 400, 500 o 600 °C durante 1 h, sin circulación de aire. A continuación, se presenta la Tabla 2.1, en la cual se detallan los materiales que fueron preparados en estas condiciones.

Tabla 2.1. Materiales de TiO_2 (Síntesis A) calcinados a distintas temperaturas.

Material	*Temperatura de calcinación (°C)*
Ti	400
Ti-500	500
Ti-600	600

2.2.2. Síntesis de TiO_2 con iones metálicos

Se realizó una modificación de la Síntesis A utilizando $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, $VO(C_5H_7O_2)_2$ o $Pd(C_5H_7O_2)_2$. Se preparó una solución etanólica, *S3,* del precursor metálico correspondiente (ver Tabla 2.2). Se mezcló *S3* con *S1* hasta lograrse la homogeneización. Posteriormente, se procedió de la forma descripta en 2.2.1., dosificándose la solución *S2* sobre *S1+S3*, a 1,5 mL min^{-1}. La dispersión resultante se mantuvo en agitación durante 24 h, a 25 °C. A continuación, se obtuvo el xerogel mediante un proceso de secado en baño de arena a 55 °C. Estos sólidos se calcinaron a 400 °C durante 1 h, sin circulación de aire.

En la Tabla 2.2. se detallan los distintos materiales de TiO_2 preparados en presencia de iones metálicos, los precursores metálicos utilizados y la concentración del precursor (expresada en % atómico nominal del metal).

Tabla 2.2. Materiales de TiO_2 preparados con distintos iones metálicos (Síntesis A, 400 °C)

Material	*Precursor*	*Cantidad de precursor (% atómico)*
0.10CeTi	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	0,10
0.10VTi	$VO(C_5H_7O_2)_2$	0,10
0.01PdTi	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,01
0.10PdTi	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,10
1.00PdTi	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	1,00

2.2.3. Síntesis de TiO_2 con el agregado de surfactante

Se prepararon materiales en presencia de un surfactante no iónico, monooleato polioxietilen(80)sorbitano (Tween80), utilizando una solución alcohólica de Tween80, *S4*.

Para el material de TiO_2 (TiTw) se mezcló *S4* con *S1,* y luego se dosificó con un caudal de 1,5 mL min^{-1} la solución *S2* sobre la *S1+S4*. Posteriormente, se procedió de la forma descripta como *Síntesis A*.

Para el material de TiO_2 con iones Pd (0.1PdTiTw), se mezcló *S4* con *S1,* a continuación, se agregó la *S3* (con 0,10% at. Pd). Luego, se dosificó con un caudal de 1,5 mL min^{-1} la solución *S2* sobre la *S1+S4+S3*. Posteriormente, se procedió de la forma descripta como *Síntesis A*.

Para todos los casos, la relación molar TTIP:Tween80 utilizada fue 1:0,03. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 400 °C durante 1 h, sin circulación de aire.

En la Tabla 2.3. se listan los materiales preparados en las condiciones descriptas.

Tabla 2.3. Materiales sintetizados en presencia de Tween80 en distintas condiciones.

Material	*% atómico Pd*
TiTw	0
0.10PdTiTw	0,10

2.2.4. Síntesis de TiO_2 asistida por microondas (*Síntesis B*)

Se siguió un procedimiento basado en el reportado por Falk y col. (Falk *et al.*, 2018). Se preparó una solución conteniendo 45 mL de AD con 300 µL de HNO_3, de pH=1, y

se agregó a un caudal de 2 mL min^{-1} sobre un erlenmeyer con 7,5 mL de TTIP, agitando a 600 rpm. La suspensión final se trasvasó a un tubo de teflón.

La relación molar de TTIP:H_2O:HNO_3 utilizada fue 1:100:0,2.

Para el caso del material modificado con Pd, se colocó el precursor metálico ($Pd(C_5H_7O_2)_2$) en el erlenmeyer, previo al agregado de TTIP, con un % at. de 0,10.

Se realizó un tratamiento térmico en un equipo digestor modelo Multiwave GO de la marca Anton Paar. La rampa de temperatura se configuró de modo que en 10 min se alcanzaron los 100 °C, con un tiempo de mantenimiento de 10 min, luego se aumentó al máximo de 180 °C (rampa de 8 °C min^{-1}), en la cual permaneció durante 20 min.

Al finalizar el tratamiento se obtuvo una suspensión que se secó a 80 °C, en baño de arena, por 24 h. El sólido obtenido se calcinó a 400 °C durante 1 h, sin circulación de aire. En la Tabla 2.4. se listan los materiales preparados en las condiciones descriptas.

Tabla 2.4. Materiales sintetizados con asistencia de microondas en distintas condiciones.

Material	*% atómico Pd*
Ti-MW	0
0.10PdTi-MW	0,10

2.2.5. Síntesis de TiO_2 con el agregado de óxido de grafeno (*Síntesis C*)

Se trabajó en colaboración con el Grupo de Materiales Carbonosos de la Universidad de Granada. Mediante el método sol-gel, se sintetizó un catalizador de TiO_2 modificado con Pd (0,10% at.) con la adición de óxido de grafeno (GO), *Síntesis C*. Se utilizó un porcentaje de GO del 4%.

Se preparó una mezcla (*S1C)* con 25 mL de una suspensión acuosa de GO (2,42 g L^{-1}) con 0,0126 g de cloruro de tetraamino paladio(II) monohidratado ($Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}H_2O$), como precursor de Pd. Se agitó durante 10 min y luego se incorporaron 170 µL HNO_3 (alcanzando un valor de pH de 1,3) y 25 mL de EtOH manteniendo agitación constante. Por otro lado, se preparó una solución (*S2C*) con 25 mL de EtOH y 5 mL de TTIP. La solución *S2C* se agregó gota a gota sobre la *S1C,* con un caudal de 1,5 mL min^{-1}.

La muestra se mantuvo a 60 °C en baño de aceite de silicona, durante 24 h y en agitación continua y refrigeración.

El secado del sol se realizó en baño de aceite de silicona a 60 °C, sin agitación ni refrigeración, durante una noche (aproximadamente 15 h). Al finalizar esta etapa, se

observaron cristales color negro brillante, al molerlos se obtuvo un polvo de color gris claro. Finalmente, el polvo fue calcinado a 400 °C durante 1 h, en horno tubular con flujo constante de N_2, utilizando una rampa de temperatura de 2 °C min^{-1}. Se obtuvo un polvo color gris oscuro. El material preparado se nombró como *0.10PdTiGO*.

2.2.6. Inmovilización de los materiales sobre placas de vidrio.

Se prepararon películas de TiO_2 modificado con Pd (0.10% at.) a partir del sol realizado mediante la *Síntesis A*. Adicionalmente, aprovechando la versatilidad del método sol-gel se probaron dos modificaciones:

- *Síntesis A1*: se procedió según la *Síntesis A* (descripta en 2.2.2.) modificando el alcohol, reemplazando el EtOH por i-PrOH.
- *Síntesis A2*: se procedió según la *Síntesis A1*, modificando la temperatura a la que se agitó la dispersión resultante durante 24 h, mediante calentamiento a 80 °C con reflujo, en un baño de arena (en las *Síntesis A y A1* esto se realizó a 25 °C).

La formación de películas sobre placas de vidrio se llevó a cabo por *dip-coating*. El procedimiento realizado, a partir del método sol-gel, se muestra en la Figura 2.5. En nuestro laboratorio, se realizó con un equipo de construcción propia, con una velocidad de extracción de 0,41 cm s^{-1}, ver Figura 2.6.(a). El procedimiento se repitió 5 veces para cada placa, en una atmósfera con humedad controlada (30%), con secado intermedio, en estufa a 70 °C (20 min), y calcinación final a 400 °C, 1 h.

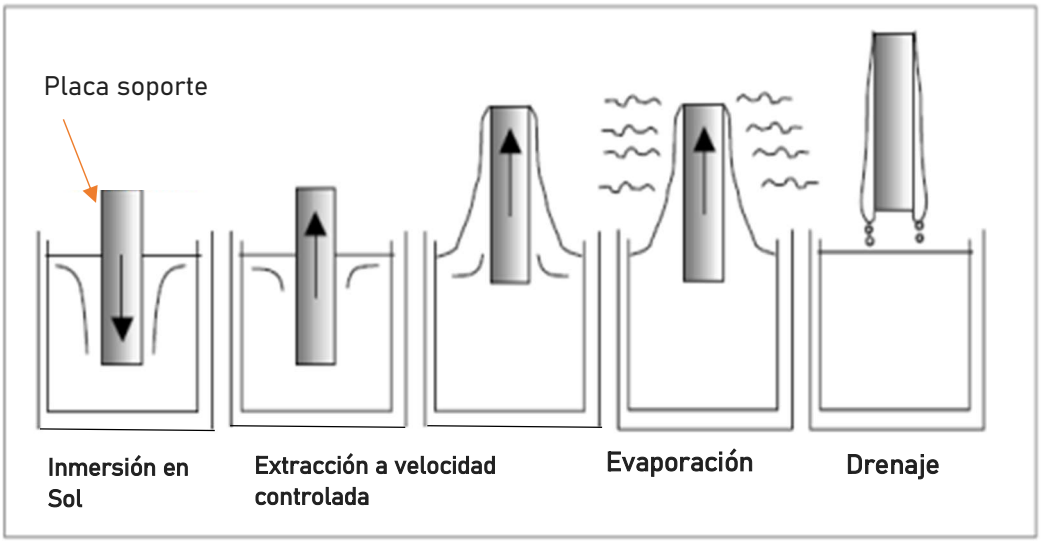


Figura 2.5. Etapas de la técnica de inmovilización por dip coating (Rodriguez et al.*, 2005).*

Se utilizaron dos tipos de soportes: placas tipo "portaobjeto" de vidrio común (V1), Figura 2.6.(b), con dimensiones de 25,4 mm por 76,2 mm, y un espesor de aproximadamente 1 - 1,2 mm (marca Sail Brand) y placas de borosilicato (V2), Figura 2.6.(c), con dimensiones de 70 x 30 mm y 2 mm de espesor.

En ambos casos, antes de la formación de las películas, las placas se sometieron a una secuencia de lavados por inmersión (15 min) en tubos plásticos. El primer lavado se realizó con una solución preparada con 0,5 g de NaOH, en 150 mL de AD y 100 mL de EtOH, de pH igual a 12. El siguiente paso fue una neutralización en una solución 0,3 M HNO_3 y, por último, se lavó con AUP. En el caso de las placas V2, una de sus caras se dejó libre de recubrimiento.

(a) (b) (c)

Figura 2.6. (a) Equipo de Dip-coating (b) Placas V1 y (c) V2, ambas con la película depositada.

En la Tabla 2.7. se listan los materiales inmovilizados preparados en las condiciones descriptas.

Tabla 2.7. Inmovilización de materiales sobre placas V1 y V2 en distintas condiciones.

Material	*Síntesis*	*% atómico Pd*	*Placa*
Ti-A2	A2	0	V1
Ti-A2-V2	A2	0	V2
PdTi	A	0,10	V1
PdTi-A1	A1	0,10	V1
PdTi-A2	A2	0,10	V1
PdTi-A2-V2	A2	0,10	V2

2.3. Caracterización de materiales

Se efectuó la caracterización óptica, estructural, textural y morfológica de los sólidos y las películas con el objetivo de conocer sus principales propiedades. A continuación, se mencionan las técnicas utilizadas y las condiciones de medida.

2.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

Los materiales en estado sólido se analizaron con un espectrofotómetro UV-visible con una esfera de integración.

Las determinaciones se realizaron en modo reflectancia (R). A partir de ello, se estimó el valor de energía de *band gap* (E_{BG}) aplicando el modelo de Kubelka-Munk, para esto se utiliza la formulación matemática de Tauc, Ec. 2.1. (Sangiorgi *et al.*, 2017).

$$(\alpha\ h\ \nu)^n = A\ (h\ \nu - E_{BG}) \qquad \textit{Ec. 2.1}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck (J seg), A es la constante de absorción, ν es la frecuencia de la luz (seg^{-1}) y E_{BG} (eV). El valor de n depende de la naturaleza de la transición electrónica: 2 para una transición permitida directa, 1/2 para una transición indirecta permitida, 2/3 para una transición prohibida directa y 1/3 para una indirecta prohibida. Para TiO2 corresponde usar n = 1/2 (Sangiorgi *et al.*, 2017). Se cumple la ecuación, Ec. 2.2, donde s es el coeficiente de dispersión.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2\,R} = \frac{\propto}{s} \qquad \textit{Ec. 2.2}$$

Por medio de la representación gráfica de $(F(R) * h\nu)^n$ (n: 1/2) versus $h\nu$ se determina E_{BG}, a partir de la regresión lineal aplicada sobre la zona plana de la curva y el valor en $F(R) * h\nu = 0$ (Sangiorgi *et al.*, 2017).

Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible PG *Instrument Ltd. T90*, con esfera de integración de reflectancia difusa. Las condiciones de medida seleccionadas fueron: reflectancia porcentual, barrido en el rango de longitudes de onda (λ) entre 300 y 800 nm, espaciado de 2 nm, una velocidad de 50 nm min^{-1}. Como material de referencia se utilizó sulfato de bario. Los sólidos se compactaron en un portamuestra de teflón y se cubrieron con una ventana circular de cuarzo, se logró un espesor de muestra de aproximadamente 2 mm.

En el caso de los materiales inmovilizados en películas, se evaluó la fracción de energía absorbida por la película fotocatalítica para una longitud de onda determinada ($\alpha_{F,\lambda}$) entre 300 y 500 nm (Zacarías *et al.*, 2012; Martin, Alfano and Satuf, 2019a), esta puede ser calculada según la Ecuación 2.3:

$$\alpha_{F,\lambda} = 1 - T_{F,\lambda} - R_{F,\lambda} \qquad \textit{Ec.2.3.}$$

Donde, $T_{F,\lambda}$ y $R_{F,\lambda}$ corresponden a los valores de transmitancia y reflectancia de las películas, respectivamente, para una determinada longitud de onda. $T_{F,\lambda}$ y $R_{F,\lambda}$ no se pueden medir directamente a partir de la película sin soporte, pero se pueden calcular a partir de los valores experimentales de transmitancia y reflectancia difusas de las placas sin y con el recubrimiento. Como fue reportado por Martin y col. (Martin, Alfano and Satuf, 2019b) se ha aplicado el método *Net-Radiation* a las placas de vidrio fotocatalítico, utilizando las Ecuaciones 2.4 a y b., que relacionan los valores de transmitancia y reflectancia de la película de material (f), la placa de vidrio sin material (vidrio, g) y placas con material inmovilizado (película+vidrio, fg).

$$T_{F,\lambda} = \frac{T_{fg,\lambda}}{T_{g,\lambda}} (1 - R_{f\lambda} R_{g,\lambda}) \qquad \textit{Ec.2.4.a}$$

$$R_{F,\lambda} = \frac{R_{fg,\lambda} T_{g,\lambda}^2 - T_{fg,\lambda}^2 R_{g,\lambda}}{T_{g,\lambda}^2 - T_{fg,\lambda}^2 R_{g,\lambda}^2} \qquad \textit{Ec.2.4.b}$$

2.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Los materiales en polvo se analizaron por XRD con el fin de identificar las fases cristalinas presentes.

La identificación de las fases se realizó por comparación con las tarjetas de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Las tarjetas de las fases cristalinas del TiO_2: anatasa (89-4921), rutilo (04-0551) y brookita (29-1360), se presentan en la Tabla 4 del Anexo. También se consultó la información correspondiente a las fases cristalinas de óxidos metálicos de Ce (tarjeta N° 34–0394 para CeO_2), V (81-2392 y 89-2482 para VO_2 y V_2O_5, respectivamente) y Pd (fase tetragonal del PdO, 41-1107).

Se estimó el tamaño de partícula primaria de TiO_2 anatasa de acuerdo con la ecuación de Scherrer, Ec. 2.5., usando el ensanchamiento a media altura del pico principal de la fase anatasa 2θ =25,32° (Scanlon *et al.*, 2013).

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos(\theta)} \qquad \textit{Ec. 2.5.}$$

Donde D es el diámetro medio de cristal, en Å, β es estimado como el ancho de línea a la mitad de altura máxima del pico de difracción de intensidad principal de anatasa (101) después de la eliminación de fondo, K igual a 0,94 es una constante relacionada con la forma cristalina y la forma en que se definen D y β, θ es el ángulo de difracción, y λ es la longitud de onda de rayos X correspondiente a la irradiación de CuKα (1,5417 Å).

Para el caso de materiales que presentaron fases anatasa y/o rutilo se analizaron las intensidades de los picos principales de anatasa (101) y de rutilo (110). El porcentaje en peso de ambas fases se determinó mediante la ecuación de Spurr-Myers (Demeestere *et al.*, 2005), Ec. 2.6.a - b.

$$A\ \text{wt\%} = (1 + 1{,}265 \times I_R/I_A)^{-1} \times 100 \qquad \textit{Ec 2.6.a}$$

$$\text{R wt\%} = 100 - A\ \text{wt\%} \qquad \textit{Ec 2.6.b}$$

I_A e I_R se refieren a las intensidades de difracción de fases cristalinas de anatasa (101) y (110) rutilo a 2θ = 25,3 ° y 27,5 °, respectivamente.

Se utilizaron los siguientes equipos: Difractómetro Philips PW-1390 (control del canal), PW-1394 (control de motor); Difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE con radiación de Cu (tubo sellado), detector LINXEYE y Difractómetro PANalytical X'Pert Pro. En los tres equipos se empleó radiación CuKα y filtro de Ni. Las condiciones de operación utilizadas fueron: 20 mA en la fuente de corriente, 40 kV en la fuente de alta tensión, velocidad del goniómetro 2° (2θ) min^{-1}, barrido de 2θ entre 20° y 80° y tamaño de paso 0,1.

2.3.3. Fisisorción de Nitrógeno

Se llevó a cabo el estudio de fisisorción de N_2 sobre las muestras en polvo. Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196 °C fueron determinadas con los equipos Micromeritics ASAP 2020 o Quadrasorb SI. La desgasificación previa se realizó durante 12 h a 100 °C por debajo de 30 µm Hg. Para determinar el área superficial específica se

usó el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). Además, se estimaron el diámetro promedio de poros y el volumen de los mesoporos mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir de desorción de N_2.

2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Las micrografías de los polvos se obtuvieron previa metalización de las muestras con una capa muy delgada de oro, para evitar distorsión de la imagen por acumulación de electrones en la superficie de la muestra. Se trabajó con un Microscopio Philips 50, un voltaje acelerador de 20 eV, variando la magnificación entre 2500X y 10000X, con una resolución de 1 a 10 nm. Se utilizó la dispersión de rayos X (EDX), para identificar los elementos presentes en la muestra.

En el caso de los materiales inmovilizados, esta técnica microscópica se utilizó para determinar el espesor de la película (van Grieken *et al.*, 2009), midiendo la distancia media entre las interfases gas-material depositado y material depositado-vidrio (observación transversal de la muestra). También se observó la uniformidad de los depósitos y la composición química elemental. Las placas con las películas inmovilizadas se cortaron, se colocaron sobre una cinta de carbono en el portamuestras, y se metalizaron con Pt y Zr. Para estas medidas se utilizó un microscopio Electrónico SEMCarl Zeiss NTSSUPRA 40.

2.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión con unidad de Barrido (TEM/STEM)

Para caracterizar las muestras por medio de esta técnica se utilizaron los siguientes Microscopios: Thermo Scientific Talos F200A y Thermo Scientific Titan/Krios, diseñados para imágenes de alta resolución (HRTEM). En el modo STEM se adquirieron imágenes usando un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF). Los espectros de EDX se obtuvieron por medio de un detector de Jeol Si (Li) en las áreas seleccionadas de las imágenes HAADF con corrección continua de deriva. Se tomaron micrografías representativas de los materiales con distintas escalas. A partir de las mismas, se midieron los tamaños de partículas de los óxidos presentes y el espaciado interplanar de los cristales.

Las muestras se soportaron sobre rejillas portamuestras de cobre recubiertas por una película ultrafina de carbono amorfo (Ted Pella, 400 *mesh*). El depósito se realizó a partir de una suspensión de los materiales en EtOH o en H_2O.

2.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se obtuvieron con los espectrómetros:

- XR50, Specs GmbH con un analizador hemisférico PHOIBOS 100, Specs GmbH, el cual dispone de un detector multicanal y radiación no monocromática de Al Kα (300 W, 15 kV y 1486,6 eV).

- Kratos Axis Ultra-DLD con Monocromador Al Kα y analizador hemisférico de electrones conectado a un detector DLD (*delay-line detector*).

Los espectros se registraron en el modo de energía de paso constante a 29,35 eV, utilizando un área de análisis de 720 µm de diámetro. La referencia de carga se midió contra carbono adventicio (C1s a 284,8 eV). Se utilizó un paquete de software PHI ACCESS ESCA-V6.0 F para la adquisición y análisis de datos. Se restó un fondo de tipo Shirley de las señales. Los espectros registrados se deconvolucionaron utilizando curvas Gaussiana-Lorentziana para determinar las distintas componentes presentes en los elementos principales según los valores de las energías características de los electrones (*Binding Energy*).

2.3.7. Termogravimetría (TGA)

Para la determinación de las variaciones de masa de las muestras en función de la temperatura, se utilizó el equipo TGA-Shimadzu 50. La temperatura se varió entre 27 y 750 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1}, en atmósfera de He (60 cm^3 min^{-1}).

2.3.8. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

En este estudio, a partir de la medida de las fuerzas de interacción entre el elemento sensor del microscopio (sonda) y la superficie del material bajo análisis, se genera una imagen de alta resolución de la superficie de una muestra (Eaton and West, 2010). Mediante AFM se evaluó la rugosidad de las películas de catalizador adheridas a las placas de vidrio.

Se utilizó un microscopio de sonda de exploración MultiMode (Veeco, EE. UU.) con un controlador Nanoscope V (Veeco). Las mediciones se obtuvieron con el modo Tapping®, utilizando sondas dopadas con nitruro de silicio (RTESP, Veeco con un radio nominal de punta de 8-12 nm, 271-311 kHz, constante de fuerza 20-80 N m^{-1}). Los escáneres de frecuencia usados fueron 1 Hz.

2.3.9. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de las muestras sólidas se obtuvieron con un equipo BRUKER Vertex 70 empleando pastillas de aproximadamente 1 % (m/m) de la muestra en KBr, a temperatura ambiente. El rango estudiado para la medida estuvo comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1}. Esta técnica permitió identificar los enlaces presentes en los materiales, en base a las posiciones de las bandas observadas.

2.4. Ensayos fotocatalíticos

Se evaluó la eficacia de los materiales sintetizados como fotocatalizadores en la degradación de soluciones acuosas de fenol, 17-α-etinilestradiol (EE2) o eritromicina (Eri), utilizando distintos reactores fotoquímicos. Las características de cada uno y las condiciones de operación se describen a continuación.

2.4.1. Rayonet

En la Figura 2.8. se presenta el reactor Rayonet modelo RPR-100 (Southern New England Ultraviolet Company), que cuenta con portalámparas ubicados de forma concéntrica al tubo de reacción, y que permite la utilización de lámparas de distintas longitudes de onda.

(a)

(b)

Figura 2.8. Reactor RAYONET modelo RPR-100, (a) frente y (b) interior.

Se utilizaron lámparas de luz UV o visible (Vis), cuyos espectros de emisión se presentan en la Figura 2.9. Estos espectros fueron medidos y caracterizados con la geometría del reactor (Martin *et al.*, 2016).

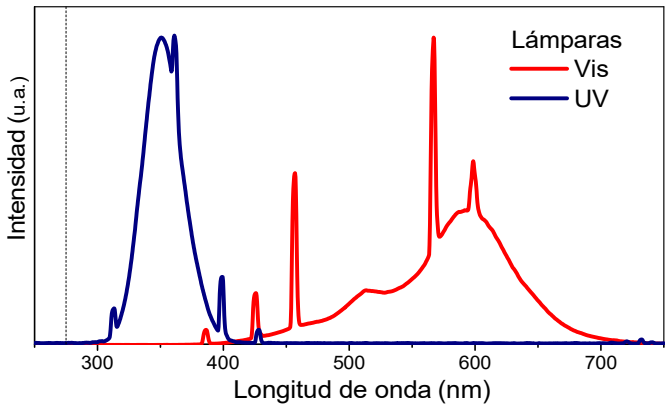


Figura 2.9. Espectros de emisión de las lámparas Vis y UV utilizadas en el reactor Rayonet. El corte en la transmitancia a 275 nm, debido al tubo de reacción, se representa con una línea punteada.

Los ensayos se realizaron en un reactor de vidrio de transmitancia conocida, Figura 2.10. Las suspensiones se mantuvieron en constante agitación, se monitorearon durante 2 o 5 h con irradiación de lámparas UV o Vis, respectivamente.

Figura 2.10. Tubo de vidrio reactor de capacidad máxima de 100 mL

La degradación de fenol se estudió en suspensiones acuosas de los materiales sintetizados para evaluar su actividad fotocatalítica. La mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g L^{-1}) y fenol (50-250 µM) en AUP. En algunos ensayos se evaluó el efecto de la presencia de materia orgánica natural en el medio de reacción. Para esas ocasiones se utilizó ácido húmico marca Aldrich (AHA) en una concentración inicial de 12 mg L^{-1}.

Se realizaron ensayos control de adsorción de las sustancias (fenol y/o AHA) sobre los materiales sintetizados, evaluando la evolución de las concentraciones en una suspensión (preparada en las condiciones descriptas), sin irradiar (en oscuridad). También se evaluó la fotólisis directa de estas sustancias con las distintas lámparas, sin el agregado de fotocatalizadores.

Para el estudio de la fotoactividad de las películas inmovilizadas sobre placas de vidrio, se sujetaron estas placas con una pinza para que queden suspendidas en el centro del reactor.

En todos los casos se tomaron muestras periódicamente, se filtraron con membrana de celulosa de 0,45 µm y se conservaron a 4 °C. El porcentaje de degradación de fenol se calculó a partir de las medidas de concentración determinadas por HPLC (ver especificaciones en el apartado 2.5.3). La mineralización de la mezcla se calculó a partir de medidas de carbono orgánico disuelto (ver apartado 2.5.1).

2.4.2. Solar Box

Para llevar a cabo los ensayos de degradación mediante irradiación de una fuente de luz solar simulada, se utilizó un reactor modelo SOLARBOX 3000 E, que se muestra

en la Figura 2.11. junto a su correspondiente espectro de emisión. La mezcla de reacción se colocó en un vaso de precipitado de vidrio *Pyrex* con una capacidad de 250 mL, con agitación magnética continua, y con burbujeo de O_2. Los ensayos se monitorearon durante 2 o 3 h, según el experimento desarrollado.

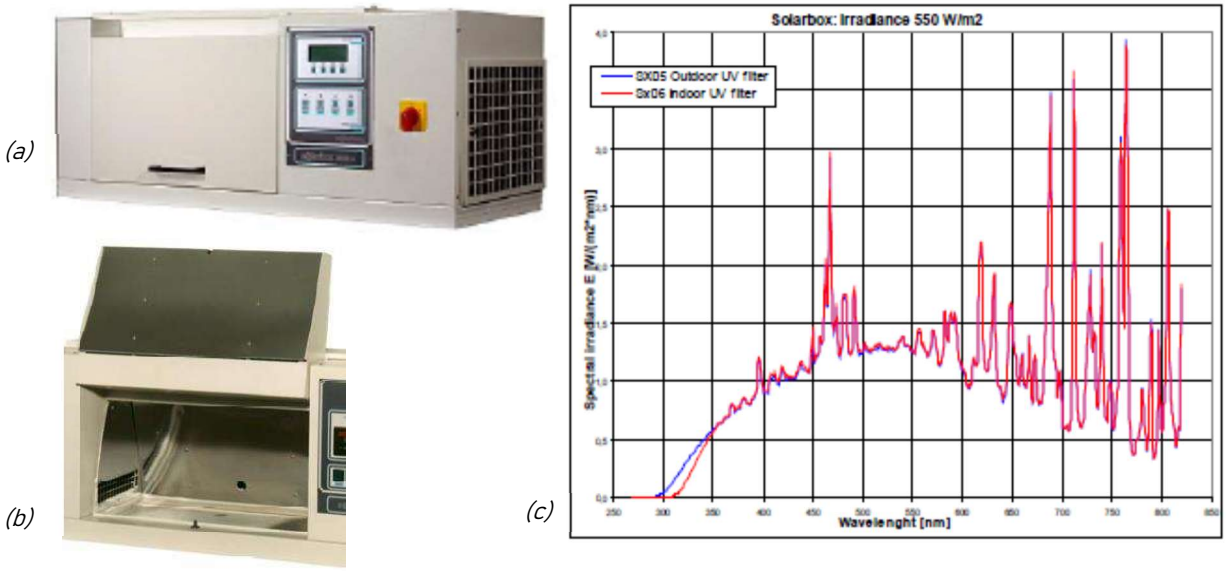


Figura 2.11. Reactor modelo SOLARBOX 3000 E (a), foto de su interior (b) (donde se coloca el reactor) y espectro de emisión de la lámpara (c).

Fuente: https://sites.fct.unl.pt/sites/default/files/declabs/files/solarbox___catalogue.pdf

La degradación de fenol o de eritromicina (Eri) se estudió en suspensiones acuosas de los materiales sintetizados para evaluar su actividad fotocatalítica. La mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g L^{-1}) y fenol (50 µM) o Eri (13,65 µM) en AUP.

Antes de iniciar la irradiación, las mezclas de reacción se mantuvieron con agitación y en oscuridad por 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción (Pastrana-Martínez *et al.*, 2018). Se evaluó la fotólisis directa de las sustancias a degradar (fenol o Eri), sin el agregado de fotocatalizadores en la mezcla de reacción.

En todos los casos se tomaron muestras periódicamente, se filtraron con membrana de celulosa de 0,45 µm y se conservaron a 4 °C. La concentración de fenol se determinó por medio de espectroscopía UV-Vis (apartado 2.5.2), mientras que, la concentración de Eri se midió mediante Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HRMS) (apartado 2.5.4).

2.4.3. Irradiación con lámpara LED MiniSol

Se utilizó una lámpara LED MiniSol modelo LSH-7320, que se exhibe en la Figura 2.12., con su espectro de emisión correspondiente. En estos ensayos la mezcla de reacción se colocó en un vaso de precipitado de vidrio *Pyrex* con una capacidad de 250 mL, fue irradiada desde arriba con agitación magnética continua y burbujeo de O_2. Los ensayos se monitorearon durante un máximo de 5 h.

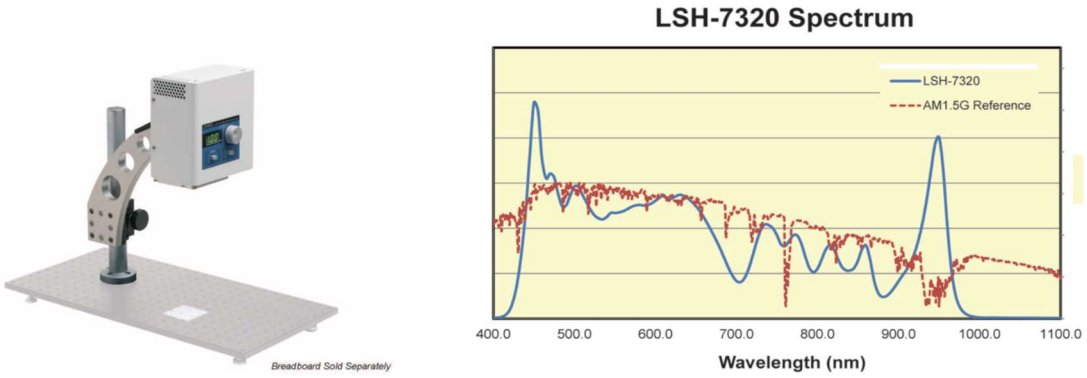


Figura 2.12. Lámpara LED MiniSol y su espectro de emisión.

Fuente: https://www.newport.com/p/LSH-7320

La degradación de fenol se estudió en suspensiones acuosas de los materiales sintetizados para evaluar su actividad fotocatalítica. La mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g L^{-1}) y fenol (50 µM) en AUP. Antes de iniciar la irradiación, las suspensiones se mantuvieron con agitación y en oscuridad por 30 min, para alcanzar el equilibrio de adsorción (Pastrana-Martínez *et al.*, 2018). Se evaluó la fotólisis directa de fenol sin el agregado de fotocatalizadores en la mezcla de reacción.

En todos los casos se tomaron muestras periódicamente, se filtraron con membrana de celulosa de 0,45 µm y, se conservaron a 4 °C. La concentración de fenol se determinó por medio de espectroscopía UV-Vis (ver apartado 2.5.2),

2.4.4. Exposición a la luz solar natural

Se utilizaron cristalizadores tapados con cajas de Petri de vidrio de transmitancia conocida (Martin *et al.*, 2016), con agitación continua. Su disposición es mostrada en la Figura 2.13. (a) Los ensayos se realizaron en la ciudad de La Plata (coordenadas: 34°56′00″S, 57°57′00″O), un día de cielo despejado y fecha cercana al solsticio de verano

del hemisferio sur, el espectro solar (Coddington *et al.*, 2022) es presentado en la Figura 2.13. (b). Los ensayos se monitorearon durante 5 h, de 10:30 am a 3:30 pm (intervalo de mayor intensidad solar). La radiación recibida por los reactores se midió utilizando dos radiómetros para detectar la irradiancia solar *in situ*, uno para el rango UV (Solarmeter modelo 5.0) y otro para el rango Vis+NIR (Solarmeter modelo 10.0). En las Tablas 5 y 6 del Anexo se encuentran descriptas sus especificaciones.

Las mediciones de radiación se realizaron cada 15 min y el valor obtenido en cada una de ellas se multiplicó por la transmitancia de la tapa para el rango espectral correspondiente. Las irradiancias transmitidas, UV y Vis+NIR, fueron integradas en el tiempo, obteniendo las dosis $H^S_{UV,T}$ y $H^S_{Vis+NIR,T}$, respectivamente. Finalmente, la dosis solar total (UV+Vis+NIR) que recibió la suspensión se calculó según la ecuación 2.6.

$$H^S_{UV+Vis+NIR,T} = H^S_{UV,T} + H^S_{Vis+NIR,T}. \qquad \textit{Ec. 2.6}$$

La mezcla de reacción se preparó mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g L^{-1}), fenol (250 µM) y Ácido Húmico Aldrich (AHA) (12 mg L^{-1}). También se preparó un control (sin catalizador) para evaluar la fotólisis directa del fenol y del AHA.

Se tomaron muestras periódicamente para el seguimiento de la concentración de fenol y AHA, se filtraron por membrana de celulosa (tamaño de poro de 0,45 µm) y se conservaron a 4 °C.

La concentración de fenol se determinó por HPLC (ver apartado 2.5.3) y la mineralización de la mezcla se calculó a partir de medidas de carbono orgánico disuelto (ver apartado 2.5.1).

(a)

(b)

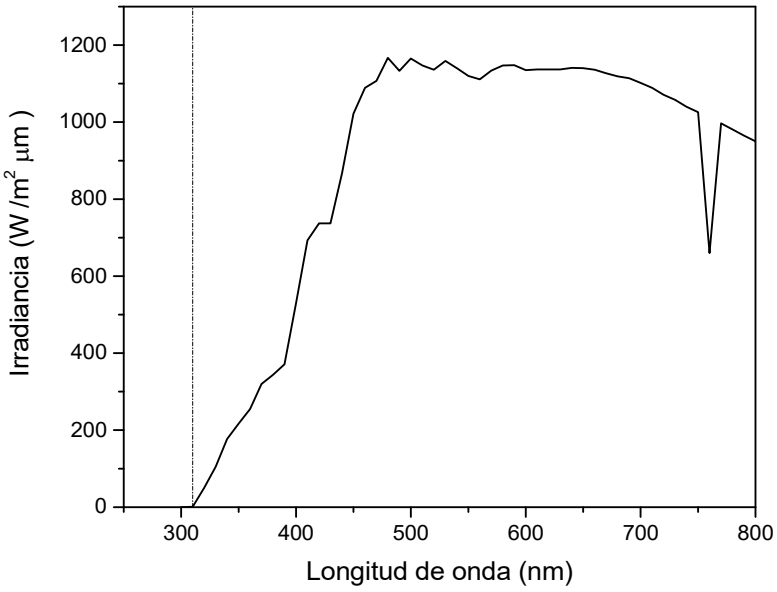


Figura 2.13. (a) Disposición de reactores para ensayo solar, (b) espectro de radiación solar. El corte en la transmitancia a 310 nm, debido a la tapa del reactor, se representa con una línea punteada.

2.4.5. Microrreactor continuo y simulador de luz solar

Una serie de experimentos de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un microreactor de flujo continuo plano. El volumen del reactor irradiado fue de 209 µL. La ventana del reactor es una placa de vidrio de borosilicato que se utilizó como soporte para la película de los catalizadores, ver Figura 2.14.

Figura 2.14. Ventana del microreactor de flujo continuo

Se utilizó como fuente de irradiación un simulador solar marca Oriel, modelo 9600, cuyo espectro de emisión se muestra en la Figura 2.15. El flujo de radiación incidente en la película fotocatalítica se determinó con un mini-espectrofotómetro UV-vis equipado con una fibra óptica (Ocean Optics USB2000 UV-VIS-ES), obteniendo un valor promedio de 3,55 mW cm^{-2} en el rango de 300–500 nm.

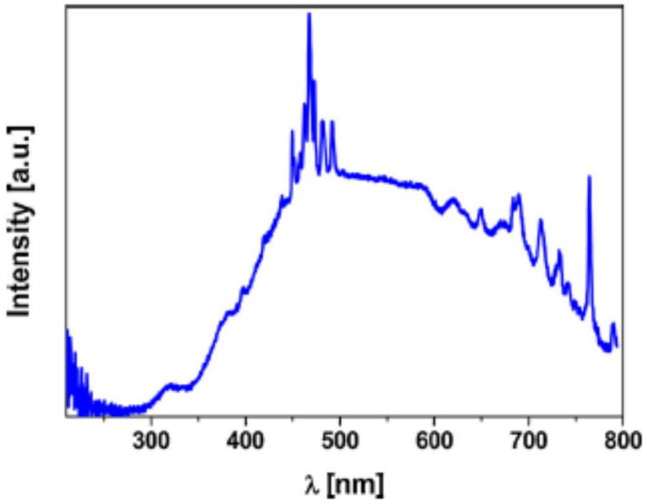


Figura 2.15. Espectro de emisión del simulador solar Oriel, modelo 9600.

En la Figura 2.16. se presenta un esquema de la configuración utilizada en las pruebas de degradación. El microrreactor se situó a 7 o 10 cm del simulador solar. El sensor, se colocó detrás de una placa de vidrio de borosilicato desnudo, para medir la radiación que llega efectivamente a la película fotocatalítica, los espectros para ambos casos se presentan en la Figura 2.17. Los valores medidos del flujo de radiación en diferentes posiciones sobre el área de la ventana del reactor diferían en menos del 1%. Por lo tanto, el flujo de radiación incidente en la ventana del reactor se considera uniforme (Martin, Alfano and Satuf, 2019a).

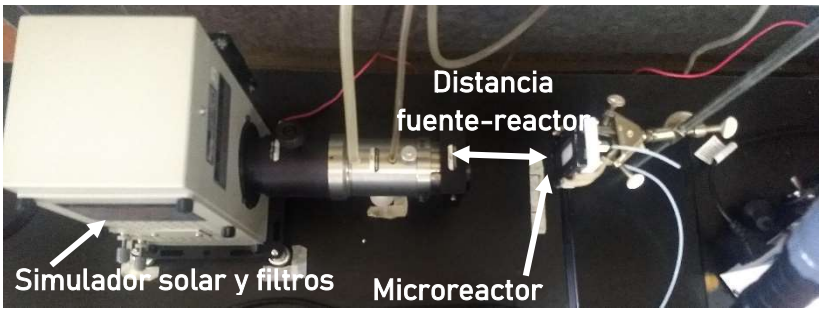


Figura 2.16. Equipo para ensayos fotocatálisis

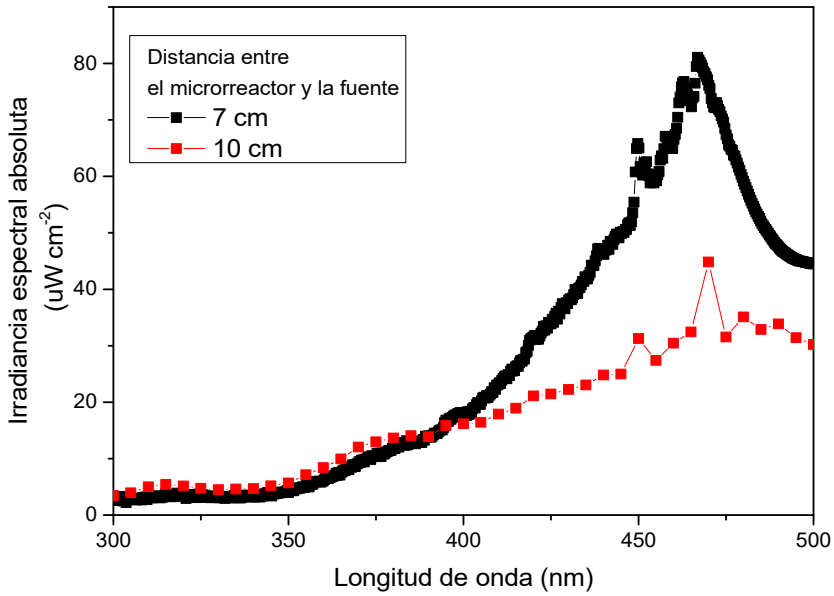


Figura 2.17. Espectros de la radiación del simulador solar que llega efectivamente a la película fotocatalítica.

Se evaluó la degradación de la hormona 17-α-etinilestradiol (EE2) o de fenol, en concentraciones iniciales de 15 µM o 50 µM, respectivamente, en condiciones de pH igual a 8 y 5, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de flujo (Q = 33-167 µL min^{-1}). Se estableció el equilibrio de adsorción, antes de la irradiación, suministrando la solución del contaminante al reactor con un caudal de 33 µL min^{-1}, durante 30 min en la oscuridad.

Se tomaron muestras periódicamente para el seguimiento de la concentración de EE2 y fenol, se filtraron por membrana de celulosa (tamaño de poro de 0,45 µm) y se conservaron a 4 °C.

La concentración de EE2 y fenol se determinó por HPLC (ver apartado 2.5.3) y la mineralización se calculó a partir de medidas de carbono orgánico disuelto (ver apartado 2.5.1).

Se realizaron ensayos control de adsorción (en oscuridad) para fenol y/o EE2. Asimismo, se evaluó la fotólisis directa de estas sustancias con irradiación, sin fotocatalizadores. En ambos casos se utilizó un caudal de 33 µL min^{-1}, durante 30 min.

- *Cálculo de parámetros de eficiencia.*

El parámetro de eficiencia cuántica de reacción, η_{Rxn} permite la comparación objetiva del rendimiento de diferentes películas fotocatalíticas. Relaciona las moléculas de reactivo convertidas con los fotones absorbidos por la película. En términos de velocidad:

$$\eta_{Rxn} = \frac{velocidad\ de\ reacción}{velocidad\ de\ absorción\ de\ fotones} \qquad \textit{Ec. 2.7.}$$

Este parámetro proporciona información sobre la eficiencia con la que el fotocatalizador emplea la radiación absorbida para la reacción química. En reactores con el catalizador inmovilizado sobre una superficie, η_{Rxn} toma la siguiente forma:

$$\eta_{Rxn} = \frac{\langle r^s \rangle_{A_{cat}}}{\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}} \qquad \textit{Ec. 2.8.}$$

donde $\langle r^s \rangle_{A_{cat}}$ es la velocidad de reacción superficial promedio sobre el área catalítica A_{cat}, y $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$ representa la velocidad superficial de absorción de fotones, también promediada sobre el área catalítica. A_{cat} representa el área superficial del soporte que se recubre con el catalizador y se irradia (la porosidad o rugosidad de las películas no se consideran en los cálculos). En el presente estudio, el área catalítica es de 11,6 cm^2, correspondiente al área irradiada de la cámara de reacción.

Las velocidades de absorción de fotones se calcularon a partir de las mediciones de transmitancia y reflectancia difusas de las películas fotocatalíticas, seguidas por la resolución de un balance de radiación en términos de flujos de radiación local neta (Siegel and Howell, 2002; Satuf *et al.*, 2019).

El balance de materia en el microrreactor para una cinética de primer orden se puede escribir como:

$$\frac{Q}{V_R} = \frac{k_{app}}{\ln\left(\frac{C_0}{C_S}\right)} \qquad \textit{Ec. 2.9.}$$

donde C_0 y C_S representan la concentración de entrada y salida de microrreactor, respectivamente. El valor de la constante cinética aparente (k_{app}) se puede obtener a

partir de la pendiente de la gráfica Q/V_R vs $1/\ln(C_0/C_S)$. La velocidad de reacción se calcula como:

$$\langle r^s \rangle_{A_{cat}} = -\frac{V_R}{A_{cat}} k_{app} C_0 \qquad \textit{Ec. 2.10.}$$

2.5. Técnicas analíticas

En esta sección se describirán las técnicas analíticas que fueron utilizadas para la cuantificación y/o identificación de las sustancias de interés (contaminantes, intermediarios, productos, metales disueltos, etc.).

2.5.1. Determinación de carbono total

Para la determinación del carbono orgánico total disuelto en las soluciones acuosas (TOC) se utilizaron los equipos Shimadzu TOC-5000A y Elementar vario TOC Cube. El analizador utiliza una fuente de radiación infrarroja, que determina la cantidad de CO_2 que se genera por oxidación catalítica de todo el carbono disuelto en la muestra. Esta determinación se expresa como ppm C, es decir mg de carbono por litro de muestra. Para la calibración se utilizaron cuatro soluciones de biftalato de potasio de concentración conocida, preparadas por pesada.

2.5.2. Espectroscopía UV-visible

Esta técnica fue utilizada para realizar el seguimiento de la concentración de fenol en las reacciones desarrolladas con el reactor Solar Box o utilizando la lámpara LED mini sol. Las suspensiones se filtraron con membrana de celulosa de 0,45 µm y se dispusieron en celdas de cuarzo a temperatura ambiente. Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Cintra modelo 202 de GBC Scientific Equipment Ltd. Las condiciones de medida fueron: rango 200 a 350 nm, velocidad de barrido 30 nm min^{-1} y *slit* de 0,85 nm. La concentración de fenol se determinó a 270 nm. Se utilizó como referencia AUP y se realizaron curvas de calibración en un rango de concentración de 0 a 160 µM.

2.5.3. Cromatografía líquida (HPLC)

La concentración de fenol se determinó utilizando dos equipos HPLC:

- HPLC (HP 1050 serie Ti), a 200 nm, con columna C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula 5 µm, 4,6 mm de di y 250 mm de longitud) se usó CH_3OH/H_3PO_4 (0,1 % v/v) 50/50 v/v como mezcla eluyente a flujo constante de 0,8 mL min^{-1}.
- HPLC Waters, a 200 nm, con Detector UV/Vis modelo 2498 y bomba binaria modelo 1525, con una columna YMC-Triart C18 (tamaño partícula 5 µm, 4,6 mm de di y 250 mm de longitud). Como fase móvil se utilizó una mezcla de 50/50%(v/v) CH_3CN/H_3PO_4 0,2%, con un caudal de 1,5 mL min^{-1}.

Los intermediarios de reacción de fenol, hidroquinona y benzoquinona, se identificaron a 200 nm y 250 nm, respectivamente. Se utilizó el equipo HPLC Waters en las mismas condiciones indicadas para la determinación de fenol.

La concentración de EE2 se determinó a 278 nm por medio de un equipo de HPLC Waters, con Detector UV/Vis modelo 2498 y bomba binaria modelo 1525, con una columna YMC-Triart C18 (tamaño partícula 5 µm, 4,6 mm de di y 250 mm de longitud). Como fase móvil se utilizó una mezcla de 50/50%(v/v) CH_3CN/H_3PO_4 0,2%, con un caudal de 1,5 mL min^{-1}.

En todos los casos se utilizaron curvas de calibración, para el fenol, en un rango de concentración de 0 a 100 µM, para hidroquinona y benzoquinona, de 0 a 50 µM, y para EE2, de 0 a 25 µM.

2.5.4. Espectrometría de Masas de Alta Resolución (HR-MS)

Esta técnica fue utilizada para realizar el seguimiento de la concentración de Eri (Young, 2011). Se empleó un Cromatógrafo de líquidos de ultra-altapresión (UPLC) marca WATERS, modelo ACQUITY H CLASS, con ionización a presión atmosférica electro espray (ESI) modo positivo y detector Waters Xevo TQ. Se usó una columna ACQUITY UPLC CSH™ C18 (tamaño partícula 1,7 µm, dimensiones 100 mm x 2,1 mm), temperatura de operación de 30 °C. Como fase móvil se utilizó un gradiente, que se indica en la Tabla 2.18. El solvente A es ácido fórmico 0,1% en H_2O y el solvente B es ácido fórmico 0,1% en acetonitrilo. Volumen de inyección 7 µL. Se realizaron curvas de calibración en un rango de concentración de 0 a 30 µM de Eri.

Tabla 2.18. Gradiente de la fase móvil usada para la determinación de Eri y sus intermediarios de reacción.

Tiempo (min)	*Caudal (mL min^{-1})*	*Solvente A (%)*	*Solvente B (%)*
Inicial	0,4	85	15
2,5	0,4	60	40
3,9	0,4	5	95
4,9	0,4	5	95
5,0	0,4	85	15
7,0	0,4	85	15

2.5.5. Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Para evaluar la posible lixiviación de Pd, Ce, V y Ti de los catalizadores, se determinaron las concentraciones de iones metálicos en la mezcla de reacción usando ICP-MS (Nexlon 300X, Perkin-Elmer Co.). El muestreo se realizó al final del período de irradiación y las muestras se filtraron a través de una membrana de celulosa (tamaño de poro de 0,45 µm).

ANEXO

Tabla 1. Listado de solventes y reactivos

Nombre	*Fórmula*	*Pureza*	*Marca*
Metanol	CH_3OH	Calidad HPLC	J.T. Baker
Etanol	C_2H_5OH	≥99,7%	Soria
Isopropanol	C_3H_7OH	≥99,5%	Biopack
Acetonitrilo	C_2H_3N	≥99,5%	Sintorgar
Acetil acetonato de Vanadilo	$OV(C_5H_7O_2)_2$	97%	Fluka
Acetil acetonato de Paladio (II)	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	99%	Sigma Aldrich
Cloruro de tetraaminopaladio (II) monohidrato	$Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$	98%	Sigma Aldrich
Nitrato de Cerio(III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	99%	Sigma Aldrich
Tetra isopropóxido de titanio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97%	Sigma Aldrich
Polioxietileno sorbitán monooleato	$C_{58}H_{114}O_{26}$	-	Biopack
Fenol	C_6H_6O	99,8%	Sigma Aldrich – VWR Chemicals
Hidróxido de sodio	NaOH	98,2%	J.T. Baker
Biftalato de potasio	$C_8H_5KO_4$	≥99,95%	Sigma Aldrich
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	≥99,9%	Anedra
Ácido clorhídrico	HCl	36,5-38%	Cicarelli
Ácido fluorhídrico	HF	48%	Merck
Ácido ortofosfórico	H_3PO_4	Pro- análisis 85%	Cicarelli
Ácido nítrico	HNO_3	65%	Anedra
Ácido perclórico	$HClO_4$	70%	Sigma Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98%	Cicarelli
Eritromicina	$C_{37}H_{67}NO_{13}$	96%	Sigma Aldrich
17-α-etinilestradiol (EE2)	$C_{20}H_{24}O_2$	>98%	Sigma Aldrich
Ácido Húmico	-		Sigma Aldrich

Tabla 2. Termómetro-Higrómetro digital marca Labklass.

Tamaño de *display*	51 x 41 mm
Tamaño del producto	135 x 75 x 19 mm
Indica fecha y hora	12/24 h
Rangos de temperatura interior	10°C a +60°C
Rangos de temperatura exterior	50°C a +70°C
Rangos de humedad interior	20% a 90%
Resolución	0,1°C
Exactitud	+/1°C y +/ 5%
Largo de sonda	2 m

Tabla 3. Materiales preparados en polvo.

Material	*Síntesis*	*Precursor iones metálicos**	*% atómico Pd*	*Temperatura de calcinación (ºC)*
Ti	A	*	0	400
Ti-500	A	*	0	500
Ti-600	A	*	0	600
0.10CeTi	A	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	0,10	400
0.10VTi	A	$VO(C_5H_7O_2)_2$	0,10	400
0.01PdTi	A	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,01	400
0.10PdTi	A	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,10	400
1.00PdTi	A	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	1,00	400
TiTw	A	*	0	400
0.10PdTiTw	A	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,10	400
Ti-MW	B	*	0	400
0.10PdTi-MW	B	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	0,10	400
0.10PdTiGO	C	$Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}H_2O$	0,10	400

**Todos los materiales fueron preparados con Isopropóxido de titanio (TTIP) como precursor*

Tabla 4. Picos de difracción característicos de las fases cristalinas

Intervalo de ángulo de difracción 2θ =5° a 90°.

TiO_2 - Anatasa [1]		*TiO_2 - Rutilo [2]*		*TiO_2 - Brookita [3]*	
Ángulo	*Intensidad relativa*	*Ángulo*	*Intensidad relativa*	*Ángulo*	*Intensidad relativa*
25,325	999	27,459	999	25,347	999
36,989	65	36,077	307	25,696	781
37,841	190	41,245	108	30,807	925
38,601	72	54,344	414	36,233	239
48,074	249	56,676	93	48,043	274
53,952	158	62,728	54	49,155	172
55,106	155	69,044	143	54,584	185
62,125	27	76,532	22	55,244	277
62,75	118	79,83	9		
68,842	51	69	16		
70,346	55	69,8	7		
74,155	5	72,3	1		
75,129	85	76,6	3		
76,2	23	79,9	1		
70,754	1				
80,86	4				
82,236	6				
82,759	43				
83,232	18				

Fuente: base de datos JCPDS del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Número ID: [1] 89-4921. [2] 04-0551. [3] 29-1360.

Tabla 5. Especificaciones del Radiómetro Solarmeter modelo 5.0

Solarmeter® Specifications	
Model	5.0
Irradiation Range	0-199.9 mW/cm2 Total UV
Response	280-400 nm (UVB thru UVA)
Resolution	0.1 mW/cm²
Conversion Rate	3.0 Readings/Sec
Display	3.5 Digit LCD
Digit Size	0.4 (in) / 10.2 (mm) high
Opererational Temp	32°F to 100°F / 0°C to 37.8°C
Operational Humidity	5% to 80% RH
Accuracy	±5% REF.NIST
Dimensions	4.2L x 2.4W x 0.9D (in) / 106.7L x 61W x 22.9D (mm)
Weight	4.5 (oz) / 128 (g) Including Battery
Power Source	9-Volt DC Battery
Lens	Acrylic
Diffuser	Teflon
Agency Approval	CE Mark

Tabla 6. Especificaciones del Radiómetro Solarmeter modelo 10.0

Solarmeter® Specifications	
Model	10.0
Irradiation Range	0-1999 W/m²
Peak Response	940 nm
Bandwidth	400-1100 nm
Resolution	1 W/m²
Accuracy	± 5% Ref. WRR
Detector	Silicon Photodiode
Conversion Rate	3.0 Readings/Sec
Display	3.5 Digit LCD
Digit Size	0.4 (in) / 10.2 (mm) high
Operational Temperature	32°F to100°F / 0°C to 37.8°C
Operational Humidity	5% TO 80% RH
Dimensions	4.2L x 2.4W x 0.9D (in) / 106.7L x 61W x 22.9(D) (mm)
Weight	4.5 (oz) / 128 (g) Including Battery
Power Source	9-Volt DC Battery
Lens	UV Glass
Diffuser	Teflon
Agency Approval	CE Mark

Resultados y discusión: Materiales basados en TiO_2

3. Resultados y discusión: materiales basados en TiO_2

3.1. Caracterización y fotoactividad

3.1.1. Efecto de la temperatura de calcinación del TiO_2 obtenido por síntesis A

Se preparó un material de TiO_2 mediante el método sol-gel, con las condiciones indicadas como *Síntesis A* (ver apartado 2.2.1).

Se estudió la estabilidad térmica mediante el análisis termogravimétrico (TGA) del material sin calcinar.

En la Figura 3.1. se presenta el diagrama TGA de la muestra bajo estudio. Se observa que la pérdida de peso que ocurre hasta los 200 °C puede asignarse a la eliminación moléculas de agua adsorbida en el material (Deshmane *et al.*, 2015; Vedhanayagam *et al.*, 2020). En el rango de los 200 a 400 °C, se puede ver un cambio de pendiente con una leve disminución en la masa, proveniente de la pérdida de moléculas de residuos orgánicos y la transformación de la estructura del material, del TiO_2 amorfo a su cristalización a la fase anatasa. Desde los 400 °C hasta los 750 °C, no se observan pérdidas significativas de masa. Según Hanaor y col. (Hanaor and Sorrell, 2011), las temperaturas de transición entre las distintas fases cristalina del TiO_2 varían en el rango 400-1200 °C, y la anatasa comienza a transformarse irreversiblemente en rutilo a 600 °C, en aire.

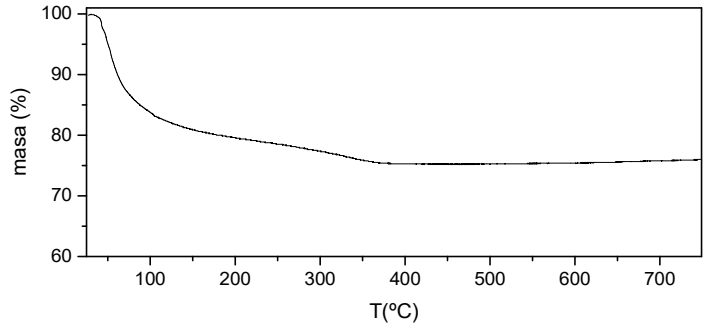


Figura 3.1. Diagrama de TGA de la muestra TiO_2 (seca a T=55°C).

En base a estos resultados, se procedió a calcinar el material a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C, éstos se identificarán como Ti, Ti-500 y Ti-600, respectivamente.

La estructura cristalina de los materiales Ti, Ti-500 y Ti-600 se analizó por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 3.2. se presentan los difractogramas correspondientes. Se observa que el material Ti sólo presenta la fase anatasa. Para Ti- 500, se evidencia la coexistencia de las fases anatasa y rutilo, y Ti-600, mayoritariamente, exhibe la fase rutilo. Estas observaciones confirman las transiciones de fase a las temperaturas propuestas por varios autores (Hanaor and Sorrell, 2011; Deshmane *et al.*, 2015; Vedhanayagam *et al.*, 2020).

El porcentaje y el tamaño medio de cristal evaluados para cada fase se presentan en la Tabla 3.3. El porcentaje obtenido para cada fase puede verse directamente asociado a su temperatura de calcinación, como fue descripto por Martin y col. (Martin, Villabrille and Rosso, 2015), en su trabajo observan la trasformación del TiO_2 amorfo a la fase anatasa a los 400 °C y el proceso de sinterización y consecuente aparición de la fase rutilo a los 600 °C, con transformación completa. En Sarngan y col. (Sarngan, Lakshmanan and Sarkar, 2022) se identifica a 450 °C con la temperatura en la que comienza la nucleación de los cristales de rutilo en las interfaces de los cristales de anatasa, por este motivo se explica la coexistencia de ambas fases en el material Ti-500.

Se observa un incremento del tamaño medio de los cristales al aumentar la temperatura de calcinación, debido al proceso de sinterización (Llano *et al.*, 2014).

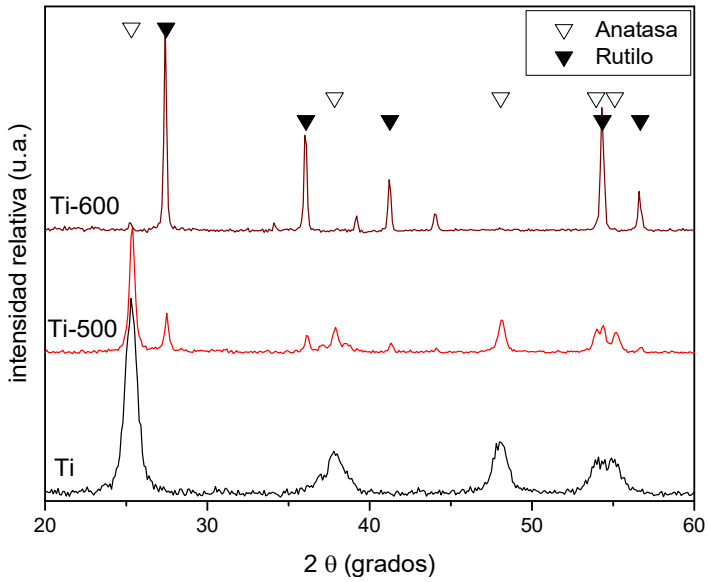


Figura 3.2. Difractogramas correspondientes a los materiales Ti, Ti-500 y Ti-600. Los triángulos blancos y negros indican las posiciones de los picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo, respectivamente.

Tabla 3.3. Propiedades estructurales de los materiales sintetizados

Material	*Fase cristalina (% wt.)*		*Tamaño de cristal (nm)*	
	Anatasa	*Rutilo*	*Anatasa*	*Rutilo*
Ti	100	n.d.	10,01	n.d.
Ti-500	80,27	19,73	21,82	39,57
Ti-600	n.d.	100	n.d.	98,47

Se evaluaron las propiedades texturales de los materiales a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N_2. Las mismas se presentan en la Figura 3.4.

Según la clasificación determinada por la IUPAC, todos los materiales presentaron isotermas del Tipo IV, correspondientes a materiales mesoporosos. En particular tipo IVa, es decir, con la presencia de un ciclo de histéresis indicando condensación capilar. Esto ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, que para N_2 a 77 K es de 4 nm aproximadamente. Los ciclos de histéresis son tipo H2, atribuidos a estructuras de poros complejas en las que los efectos de red son importantes (Thommes *et al.*, 2015a).

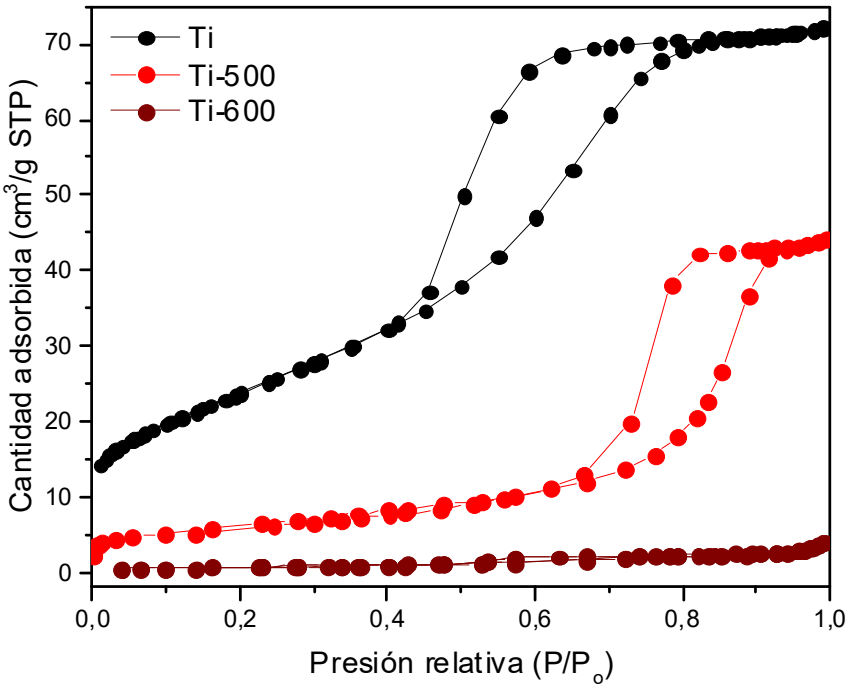


Figura 3.4. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales Ti, Ti-500 y Ti-600.

Utilizando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), se estimó el área superficial (S_{BET}) y mediante el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) se calcularon el diámetro

promedio de los poros (Dp) y el volumen de estos (Vp). En la Tabla 3.5. se muestran los valores obtenidos para estos parámetros texturales.

Se observa que el material Ti-600 tiene una menor área superficial en comparación con los que fueron calcinados a temperaturas menores (400 o 500 °C).

Estos resultados están en concordancia con los descriptos por Martin y colaboradoras (Martin, Villabrille and Rosso, 2015), de acuerdo al comportamiento típico observado al incrementar la temperatura en el tratamiento térmico, se determinaron diferencias importantes en el valor del área superficial, y el volumen del mismo. Por otro lado, bajo el tratamiento a 400 °C se obtuvo el mayor valor del área superficial y del volumen de poro.

Tabla 3.5. Propiedades texturales y ópticas de los materiales sintetizados.

Material	S_{BET} $(m^2\ g^{-1})$	*Vp* $(cm^3\ g^{-1})$	*Dp (nm)*	E_{BG} *(eV)*
Ti	88	0,12	4,4	3,03
Ti-500	22	0,07	9,6	2,94
Ti-600	3	0,01	5,8	2,91

La Figura 3.6. muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para Ti, Ti-500 y Ti-600. La banda de absorción cercana a los 400 nm, que se presenta como una disminución abrupta en la medida de reflectancia, se corresponde a una transición de transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno de la red y el ion central de titanio con coordinación octaédrica (Sangiorgi *et al.*, 2017). Los valores de energía de *band gap* (E_{BG}) se estimaron utilizando la función de Kubelka Munk para una transición indirecta, (Tabla 3.5). Se puede observar que los materiales presentaron E_{BG} similares a los informados por diversos autores para TiO_2 anatasa y rutilo, 3,2 y 3,0 eV, respectivamente (Diebold, 2003; Martin, Villabrille and Rosso, 2015; Rahimi, Pax and Gray, 2016; Sangiorgi *et al.*, 2017; Lance and Tate, 2018).

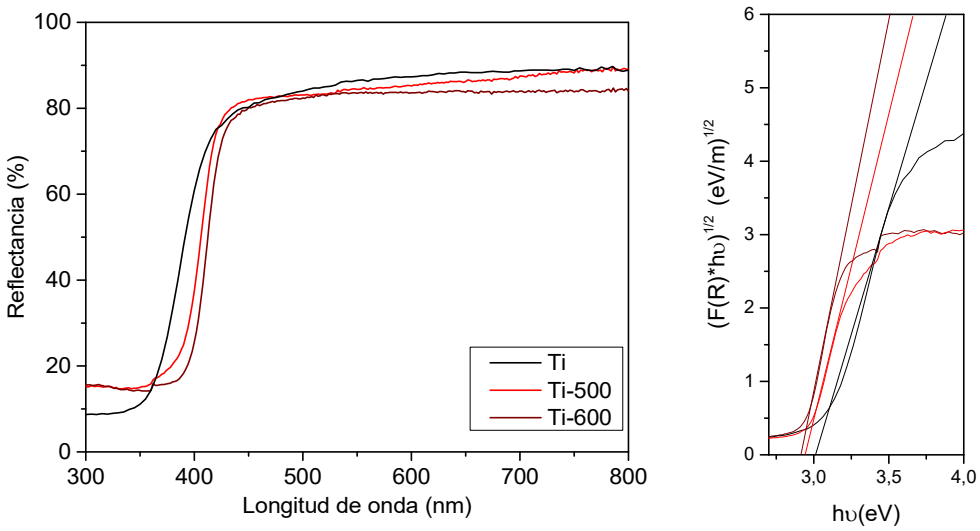


Figura 3.6. Espectros DRS y determinación por medio del gráfico de Tauc de la energía de band gap para las muestras Ti, Ti-500 y Ti-600.

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada para la degradación de fenol ($[fenol]_0$ = 50 µM) en suspensiones acuosas (1 g L^{-1}). Los ensayos se realizaron con irradiación con lámparas UV durante 3 h. Los resultados se presentan en la Figura 3.7.

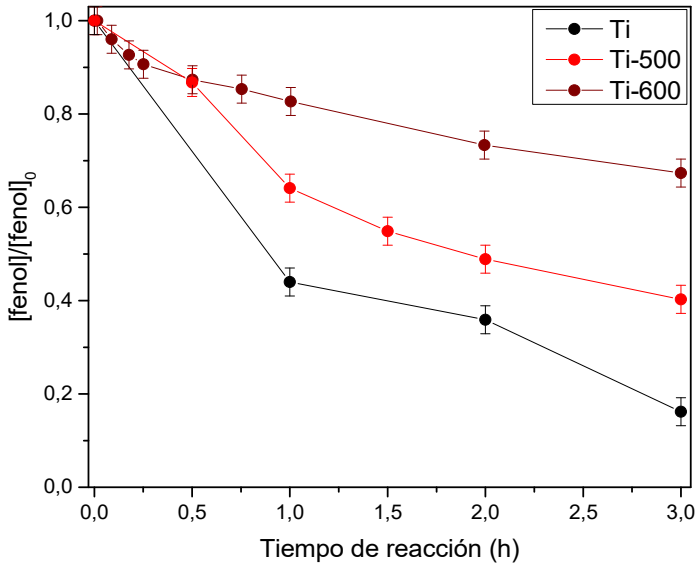


Figura 3.7. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo de irradiación (lámparas UV) para los materiales de TiO_2 calcinados a distintas temperaturas. $[fenol]_0$ = 50 µM; suspensiones acuosas (1 g L^{-1}).

La fotólisis directa del fenol fue evaluada con irradiación UV, en ausencia del catalizador. Luego de 3 h de irradiación, se obtuvo un valor del 9 ± 3% de degradación.

Los ensayos control de adsorción (mezcla en la oscuridad) indicaron la disminución de la concentración de fenol en la mezcla de reacción menor al 2 ± 3%.

Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica para la degradación de fenol. La máxima degradación de fenol se observa para el material Ti, que alcanza el 84 ± 3% a las 3 h de reacción. Los materiales calcinados a mayor temperatura (Ti-500 y Ti-600) mostraron una menor actividad fotocatalítica. A la temperatura de calcinación de Ti (400 °C), se observó un efecto favorable sobre las propiedades estructurales y texturales del material. Presentando fase anatasa, menor tamaño de cristal y mayor área superficial.

Yamakata y col. (Yamakata, Vequizo and Matsunaga, 2015) estudiaron el comportamiento de los electrones fotogenerados y huecos en los polvos de TiO_2 anatasa y rutilo mediante espectroscopía de absorción visible-IR con resolución temporal. Para la fase anatasa, determinaron que un número considerable de electrones fotogenerados libres sobreviven más de 1 ms, mientras que en el caso del rutilo quedan atrapados profundamente durante unos pocos picosegundos y solo una pequeña cantidad de electrones libres sobrevive durante 1 ms. Para anatasa, la mayor vida útil de los e^- libres (altamente reactivos) es responsable de su mayor actividad de los procesos de reducción. Mientras que, en el rutilo, los e^- que se encuentran atrapados en lo profundo promueven el alargamiento de la vida útil de los huecos y los procesos que ocurren allí, como la oxidación del agua. Sin embargo, la baja reactividad de este tipo de e^- no logra aumentar la actividad general. En cambio, en la fase anatasa, los electrones y los huecos son reactivos, exhibiendo una actividad fotocatalítica más alta que el rutilo en muchas reacciones. Este resultado es confirmado en diversas publicaciones (Wang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Luttrell *et al.*, 2015; D. Chen *et al.*, 2020b).

Teniendo en cuenta que todos los fenómenos fotoinducidos involucran reacciones que se llevan a cabo en los sitios activos presentes en la superficie, en el caso de Ti, para el que se obtuvo la mayor área superficial que es consecuencia del menor tamaño de cristal, promovería a una mayor actividad fotocatalítica (Carp, Huisman and Reller, 2004; Ibhadon and Fitzpatrick, 2013).

A partir de esto, se define a 400°C como la temperatura óptima de calcinación, para los materiales a sintetizar.

3.1.2. TiO_2 sintetizado en presencia de iones de metálicos

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos para los materiales de TiO_2 modificados por la presencia de 0,10 % atómico nominal de iones de Ce, V o Pd, preparados utilizando la síntesis A y calcinados a 400°C: 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi, según fue descripto en 2.2.2.

En la Figura 3.8, se presentan los difractogramas de los materiales Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi, y 0.10PdTi. Se puede observar la presencia de picos de difracción en las posiciones de la fase cristalina anatasa, que confirman la existencia de esta fase en todos los materiales. Por medio de la ecuación de Scherrer, se obtuvieron valores para el tamaño de cristal de anatasa de cada material (ver Tabla 3.9).

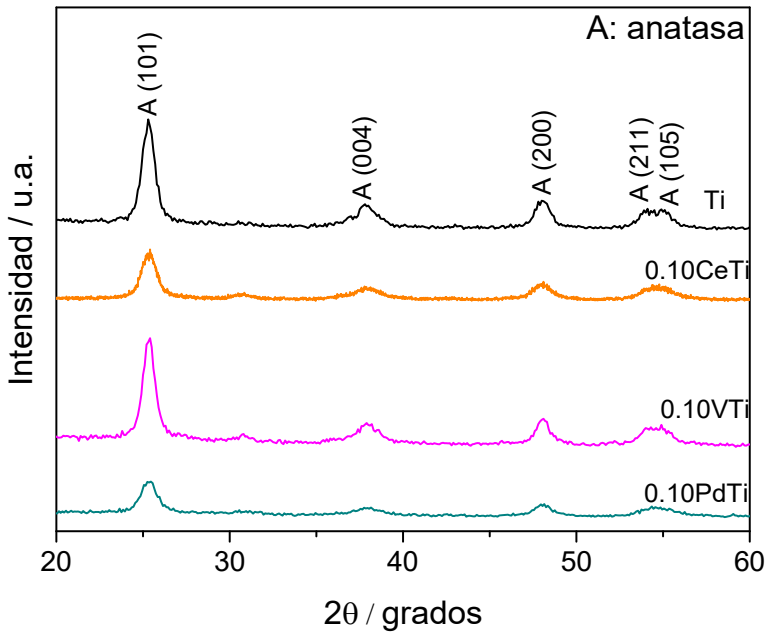


Figura 3.8. Difractogramas XRD de los materiales Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi, y 0.10PdTi.

Tabla 3.9. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los materiales sintetizados.

Material	*Tamaño de cristal – Anatasa (nm)*	*S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)*	*Vp ($cm^3\ g^{-1}$)*	*Dp (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti	10,01	88	0,12	4,4	3,03
0.10CeTi	8,86	101	0,16	5,0	2,95
0.10VTi	10,17	72	0,13	5,1	3,01
0.10PdTi	7,63	104	0,17	5,1	3,10

Los materiales 0.10CeTi y 0.10PdTi presentaron una disminución en el tamaño de cristal de anatasa. Esta observación fue informada para otros materiales de TiO_2 con iones Ce (Xu *et al.*, 2006) o Pd (Zielińska-Jurek and Hupka, 2014; Nguyen, Fu and Juang,

2018). Se propone una reducción del tamaño del cristal en presencia de iones metálicos durante la síntesis debido a la limitación en la nucleación de partículas durante la hidrólisis / condensación de TTIP. Los iones Ce(3+) (102,0 pm) y Pd(2+) (86,0 pm) son más grandes que los iones Ti(4+) (60,5 pm) (Atkins *et al.*, 2006) y por lo tanto su inclusión en la red de TiO_2, por sustitución del Ti(4+) o en sitios intersticiales es improbable.

Para 0.10VTi se observó un valor similar en el tamaño de cristal de anatasa respecto a Ti. Wang y col. (Wang *et al.*, 2015) observaron el mismo comportamiento y determinaron que los iones de V (V(4+) y V(5+)) se introducen en la red cristalina de TiO_2, ocupando sitios correspondientes al ion Ti(4+). Esto ocurre debido a que el radio iónico de V(4+) (58 pm), es menor que el de Ti(4+). Sutrisno y col. (Sutrisno, Ariswan and Purwaningsih, 2016), estudiaron las modificaciones en los parámetros de la red de la fase anatasa al dopar con V(5+) (54.0 pm), justificando la inclusión de este ion en la red de TiO_2. Recientemente, la sustitución de Ti por V(4+) en la red de anatasa se comprobó por el corrimiento en los picos de los espectros Raman de materiales de TiO_2 modificados con V, similares al estudiado en esta tesis (Rossi *et al.*, 2021).

No se encontró evidencia de picos que pudieran asignarse a fases cristalinas de compuestos de Ce, V o Pd. Esto sugiere que la cantidad precursor metálico empleado no conduce a la formación de fases discretas de compuestos de los metales. Sin embargo, no puede descartarse la formación de estas fases muy dispersas en la superficie de TiO_2 o demasiado pequeñas para ser detectadas por el equipo utilizado (Ismail, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Martin, Villabrille and Rosso, 2015).

Se evaluaron las propiedades texturales de los materiales a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N_2. En la Figura 3.10. se presentan las isotermas de Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi. Las isotermas se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV, con ciclos de histéresis tipo H2, este indica que trata de sólidos mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015a)

En la Tabla 3.9. se muestran los valores obtenidos para los parámetros texturales.

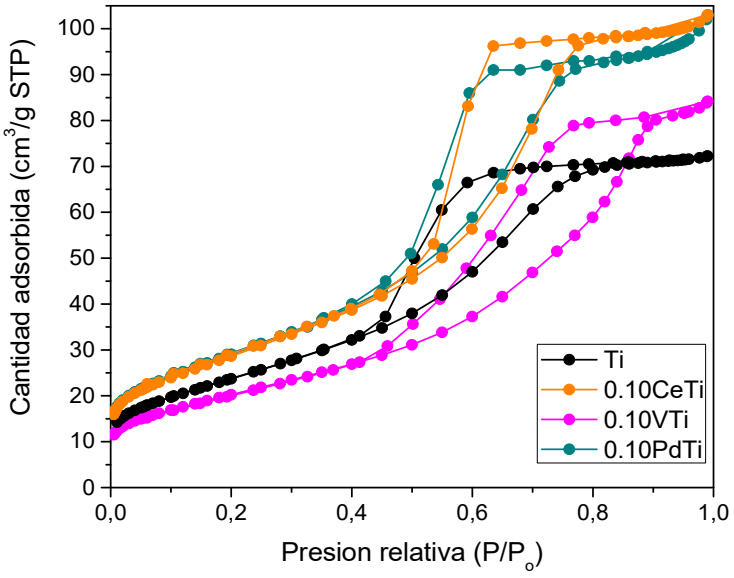


Figura 3.10. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi.

Para 0.10CeTi y 0.10PdTi se estimó un mayor valor S_{BET} con respecto a Ti, relacionado con la disminución en los tamaños de cristal que se determinaron a partir de XRD: 0.10PdTi presenta el menor tamaño de cristal y por lo tanto la mayor área superficial. Para 0.10VTi se observó una disminución de S_{BET}. Varias publicaciones presentan la disminución del área superficial al dopar TiO_2 con V (Lin and Lin, 2012; Sutrisno, Ariswan and Purwaningsih, 2016; Lv *et al.*, 2018).

En la Figura 3.11. se muestra la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados. Los materiales Ti, 0.10CeTi y 0.10PdTi presentan una curva de distribución unimodal con un pico máximo correspondiente al Dp informado en la Tabla 3.9. Sin embargo, para el material 0.10VTi no se observa una moda marcada, sino una distribución que abarca un rango de tamaño de poros entre 3,5 y 7,5 nm.

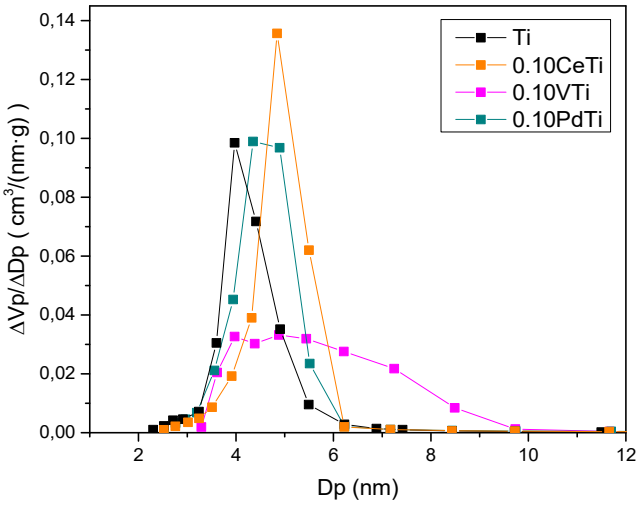


Figura 3.11. Distribución de tamaño de poros de materiales Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi.

La Figura 3.12. muestra los espectros DRS UV-Vis de los materiales sólidos y el gráfico de Tauc para la determinación de los valores de la E_{BG} (ver Tabla 3.9.).

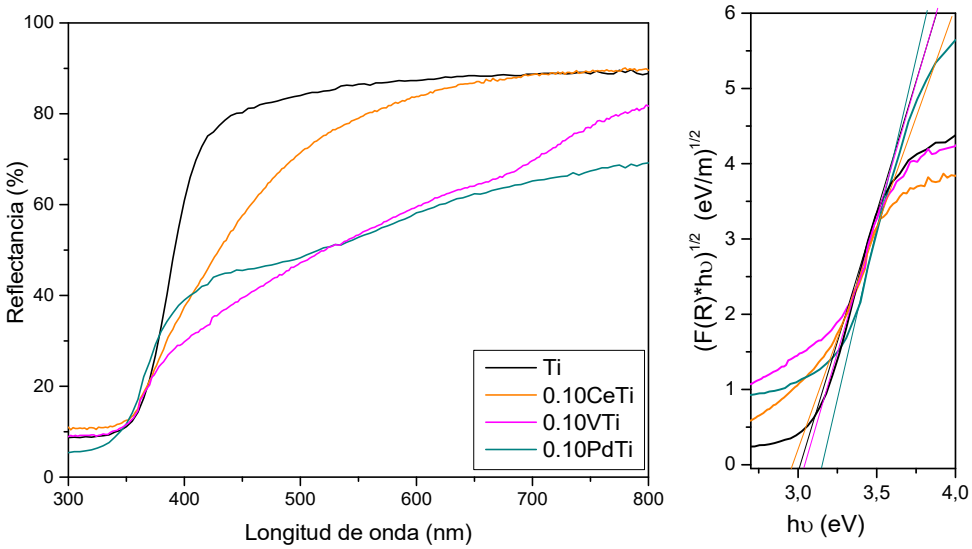


Figura 3.12. Espectros DRS y gráfico de Tauc para los materiales modificados con distintos iones metálicos.

La banda de absorción cercana a los 400 nm, que se presenta como una disminución abrupta en la medida de reflectancia, se corresponde a la transición indirecta característica del TiO_2. Se puede observar que los materiales presentaron E_{BG} similares Tabla 3.9.), con un valor promedio de 3,02 ± 0,05 eV.

Adicionalmente, los espectros de los materiales modificados con iones metálicos presentan diferencias en la región visible, especialmente relevantes para 0.10VTi y

0.10PdTi. Con respecto al material 0.10VTi, este comportamiento fue asignado por Ren y colaboradores (Ren *et al.*, 2015) a la sustitución de Ti(4+) por V(4+) en la red. En el caso del 0.10PdTi, la banda ancha entre 450 y 600 nm podría asignarse a una transición *d-d* de partículas de PdO, como se informó en varios estudios para materiales similares (Wu *et al.*, 2009; Huang, Pan and Chang, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Banerjee, Hamnabard and Joo, 2016; Shi *et al.*, 2016; Keihan *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2017, 2020). En la Figura 3.13. se muestran las imágenes de los materiales sólidos Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi. Su coloración está relacionada con los cambios observados en el rango visible de los espectros.

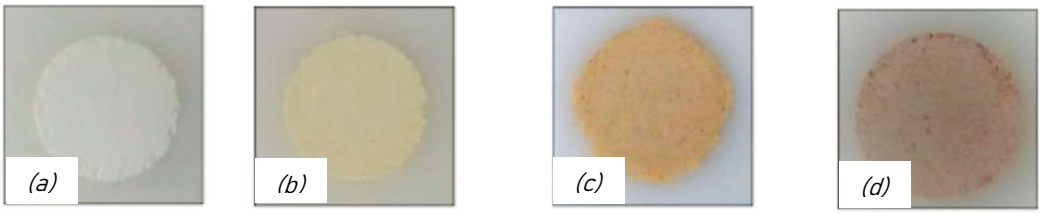


Figura 3.13. Imágenes del polvo compactado para los materiales (a) Ti, (b) 0.10CeTi, (c) 0.10VTi y (d) 0.10PdTi.

A partir de lo que fue analizado previamente, podemos decir que los nuevos materiales modificados con metales (0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi) exhiben una absorción en el espectro de luz visible. Además, 0.10CeTi y 0.10PdTi presentan una superficie específica mayor a la de Ti, características que los muestran prometedores para su aplicación en fotocatálisis.

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó para la degradación de fenol ($[fenol]_0$ = 50µM, suspensión de 1,0 g L^{-1} del material). En la Figura 3.14. se presentan los porcentajes de degradación de fenol con los distintos materiales utilizando lámparas UV (3h) o lámparas Vis (5h).

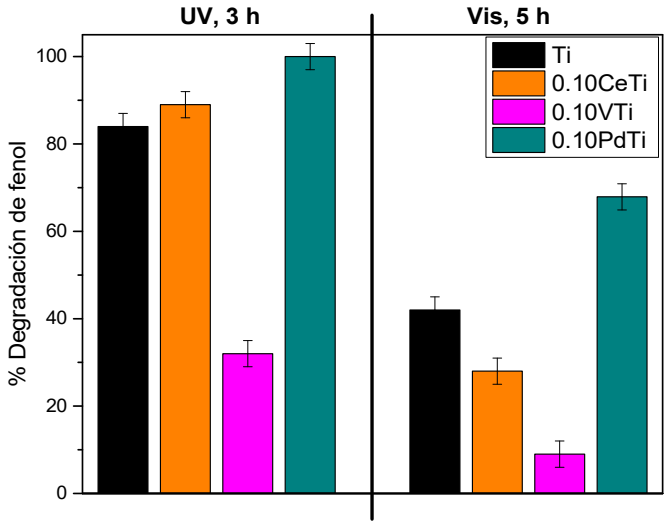


Figura 3.14. Porcentaje de degradación de fenol ([fenol]$_0$=50 µM) para Ti, 0.10CeTi, 0.10VTi y 0.10PdTi, utilizando lámparas UV o Vis.

Adicionalmente se realizaron ensayos control, preparando la misma mezcla de reacción, pero sin irradiación. Se observaron pequeñas diferencias entre las concentraciones inicial y final de fenol, indicando que la adsorción del contaminante sobre los materiales fue muy baja (del 1 al 3 %).

Todos los materiales probados presentaron fotoactividad para la degradación de fenol con irradiación UV. Al utilizar irradiación visible los porcentajes de degradación son menores en todos los casos. El único material que presenta una mejora respecto del TiO_2 sin modificar es el 0.10PdTi, alcanzando la degradación total del fenol cuando se utilizan lámparas UV.

La mejora en la fotoactividad del 0.10PdTi está relacionada con el aumento en el área superficial y en la absorción en la región visible, respecto del TiO_2 sin modificar. En base a estos resultados, se decidió continuar el estudio con materiales de TiO_2 modificados por la presencia de iones de Pd.

3.1.3. Materiales de TiO_2 modificados con paladio

En esta sección se analizarán los materiales de TiO_2 modificados por la presencia iones Pd en una concentración de 0,01, 0,10 y 1,00 % atómico nominal obtenidos utilizando la síntesis A y calcinados a 400 °C: 0.01PdTi, 0.10PdTi y 1.00PdTi, según se detalló en 2.2.2.

Se analizaron las muestras por medio de la técnica XRD y en la Figura 3.15., se representan los difractogramas correspondientes. Se puede determinar la presencia de picos de difracción perteneciente a la fase cristalina anatasa, por lo que se confirma la existencia de ésta en todos los materiales.

Utilizando la ecuación de Scherrer, se estimó el tamaño de cristal de anatasa (ver Tabla 3.16.). Se observó que al incrementar la cantidad de Pd se obtiene un menor tamaño de cristal. Como fue descrito en la sección previa, la reducción del tamaño del cristal en presencia de iones Pd(2+) durante la síntesis, ocurre debido a la limitación en la nucleación de partículas durante la hidrólisis / condensación de TTIP.

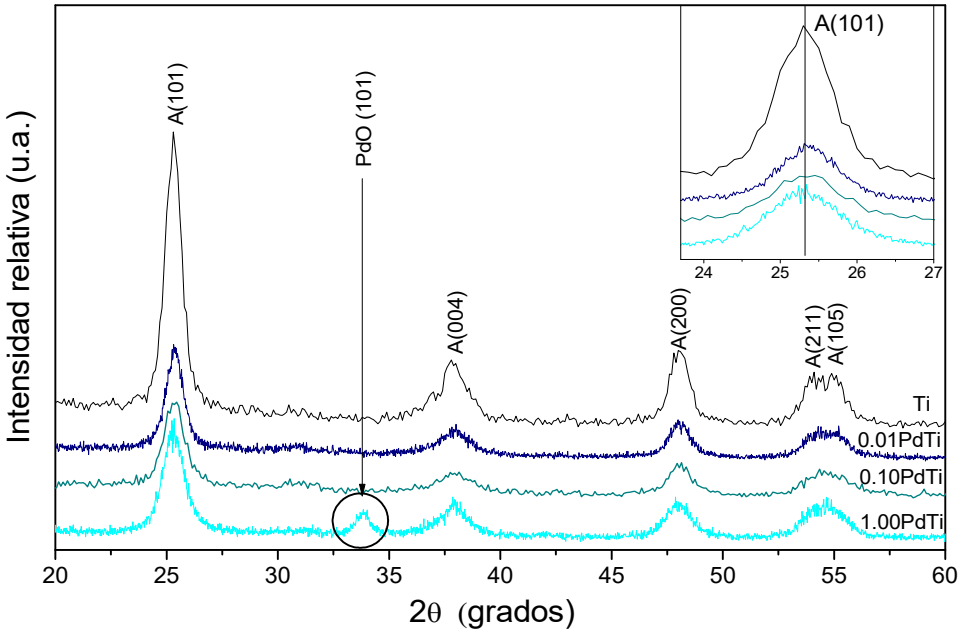


Figura 3.15. Difractogramas de Rayos X de las muestras de TiO_2 dopadas con Pd y su referencia, calcinados a 400°C. A: Anatasa.

Tabla 3.16. Propiedades estructurales y texturales para las muestras modificadas con Pd y su referencia.

Muestra	*Tamaño de cristal (nm)*	*S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)*	*Vp ($cm^3\ g^{-1}$)*	*Dp (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti	10,01	88	0,12	4,4	3,06
0.01PdTi	9,74	94	0,16	5,5	3,04
0.10PdTi	7,63	104	0,17	5,1	3,10
1.00PdTi	7,31	120	0,17	4,6	(*)

(*) Para transición directa se obtiene 1,80 eV, correspondería a PdO (Huang, Pan and Chang, 2012)

Para la muestra con mayor contenido de Pd se observó un pico adicional en posición 2θ=33,8°, que puede asignarse al plano (101) de la fase tetragonal del PdO (tarjeta JCPDS número 41-1107). Se evidencia así la cristalización de ambos óxidos PdO y TiO_2 luego de la calcinación a 400 °C. Cabe mencionar que el PdO no pudo ser identificado

en los patrones de XRD de 0.01PdTi y 0.10PdTi. En estos materiales, el PdO podría haberse formado, y estar disperso en la superficie de TiO_2 o estar presente en dominios demasiado pequeños para ser detectados por el equipo utilizado.

Yan y col. (Yan *et al.*, 2017), informaron que en sus materiales no se observaron cambios en los parámetros de la red, en el volumen de la celda, y en la posición del pico principal de anatasa, concluyendo que no habría iones metálicos de Pd en la red de TiO_2. Como se puede observar en el *inset* de la Figura 3.15., para nuestras muestras la posición del pico (101) permanece inalterada, de acuerdo con la baja probabilidad de que los iones de Pd(2+) estén incluidos dentro de la red de TiO_2.

Se realizó el análisis de fisisorción de N_2 a los materiales 0.01PdTi, 0.10PdTi, 1.00PdTi y Ti. En la Figura 3.17. se presentan las isotermas obtenidas. Las isotermas se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV, el ciclo de histéresis indica que trata de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H2 (Thommes *et al.*, 2015a).

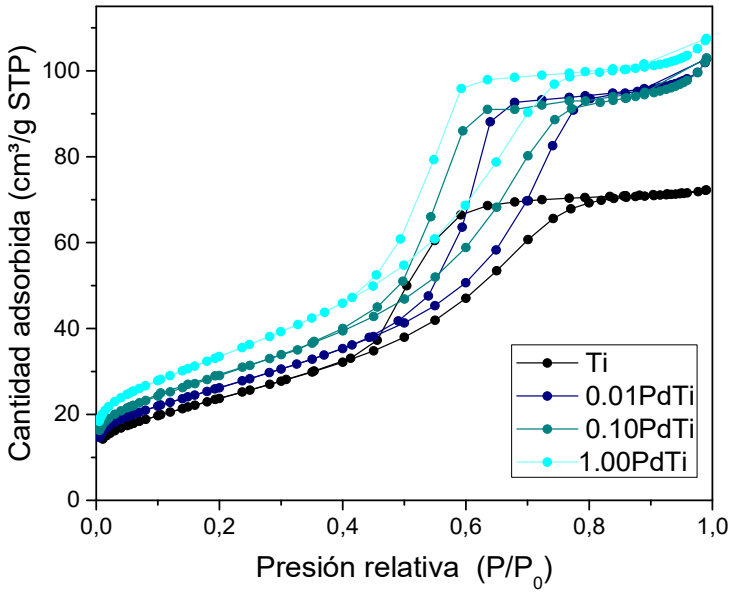


Figura 3.17. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para materiales modificados con distintas concentraciones de Pd, calcinados a 400°C.

A partir de las isotermas, se estimaron los parámetros texturales correspondientes a cada material (ver Tabla 3.16). Se puede observar que el aumento de S_{BET} es consecuente con el incremento en el porcentaje de Pd agregado, en concordancia con la disminución del tamaño de cristal de anatasa obtenido por XRD.

La distribución de tamaño de poro según el modelo de BJH usando la rama de desorción de N_2 se presenta en la Figura 3.18. Para todas las muestras se observa una distribución unimodal y valores de diámetro de poro en un rango de 4 a 6 nm.

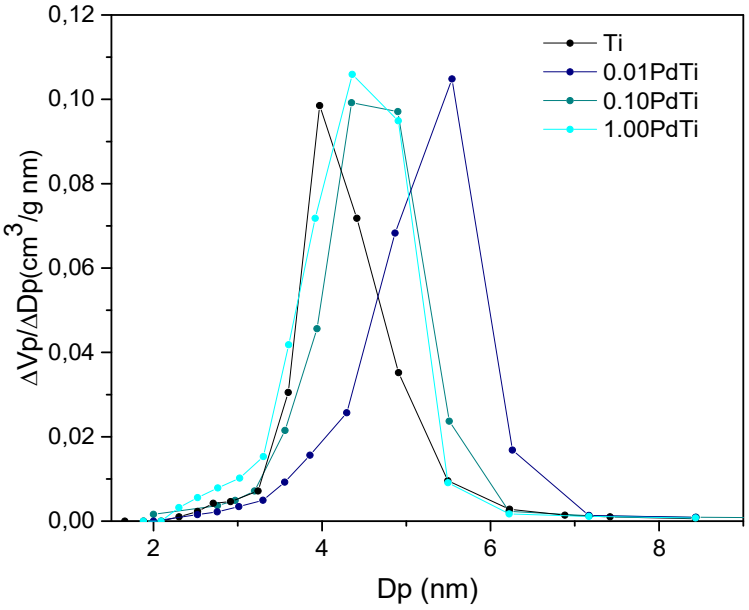


Figura 3.18. Distribución del tamaño de poro de los materiales de TiO_2 modificados con Pd y TiO_2 sin modificar (Ti).

La Figura 3.19.a muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para Ti, 0.01PdTi, 0.10PdTi y 1.00PdTi. En todos los casos, los espectros mostraron una absorción intensa por debajo de los 400 nm debido a la transición de transferencia de carga entre los ligandos de oxígeno de la red y un ion de titanio central con coordinación octaédrica. En la Figura 3.19.b se presentan los gráficos de Tauc para los materiales Ti, 0.01PdTi y 0.10PdTi. Los valores de E_{BG} por transición indirecta estimados para estos materiales, no presentan diferencias importantes (Tabla 3.16.), y se corresponden a un promedio de 3,07 ± 0,03 eV.

El porcentaje de reflectancia presentó una disminución hacia el Vis a medida que se incrementa el contenido de Pd, implicando un incremento en la absorción entre los 450 y 600 nm. Esta banda se asigna a una transición d–d de partículas de PdO (Wu *et al.*, 2009; Huang, Pan and Chang, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Banerjee, Hamnabard and Joo, 2016; Shi *et al.*, 2016; Keihan *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2017, 2020). Para el material 1.00PdTi, en el espectro se observa la predominancia de esta banda, en concordancia con la presencia del PdO identificado por XRD (Figura 3.15.). Por lo cual, se determinó la E_{BG} para la transición directa, obteniéndose 1,80 eV, que se correspondería con el comportamiento de PdO (Wu *et al.*, 2009; Huang, Pan and Chang, 2012) .

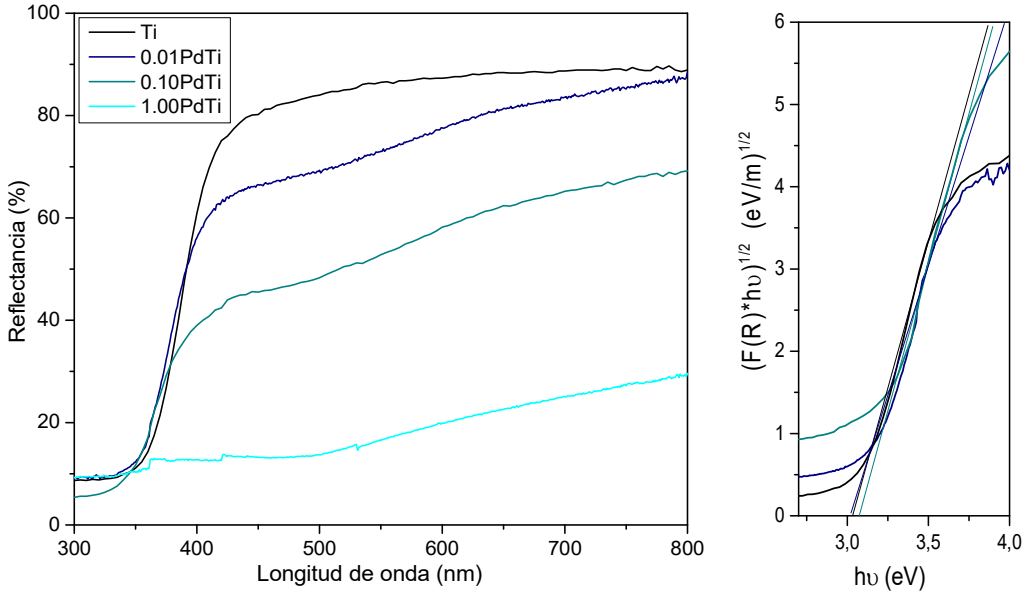


Figura 3.19. Espectros DRS de Ti, 0.01PdTi, 0.10PdTi y 1.00PdTi (a) y gráfico de Tauc para Ti, 0.01PdTi y 0.10PdTi (b).

En la Figura 3.20. se muestran las micrografías obtenidas por SEM. A partir de estas se examinó la morfología de los materiales. En todos los casos se observaron formas angulares con tamaños heterogéneos.

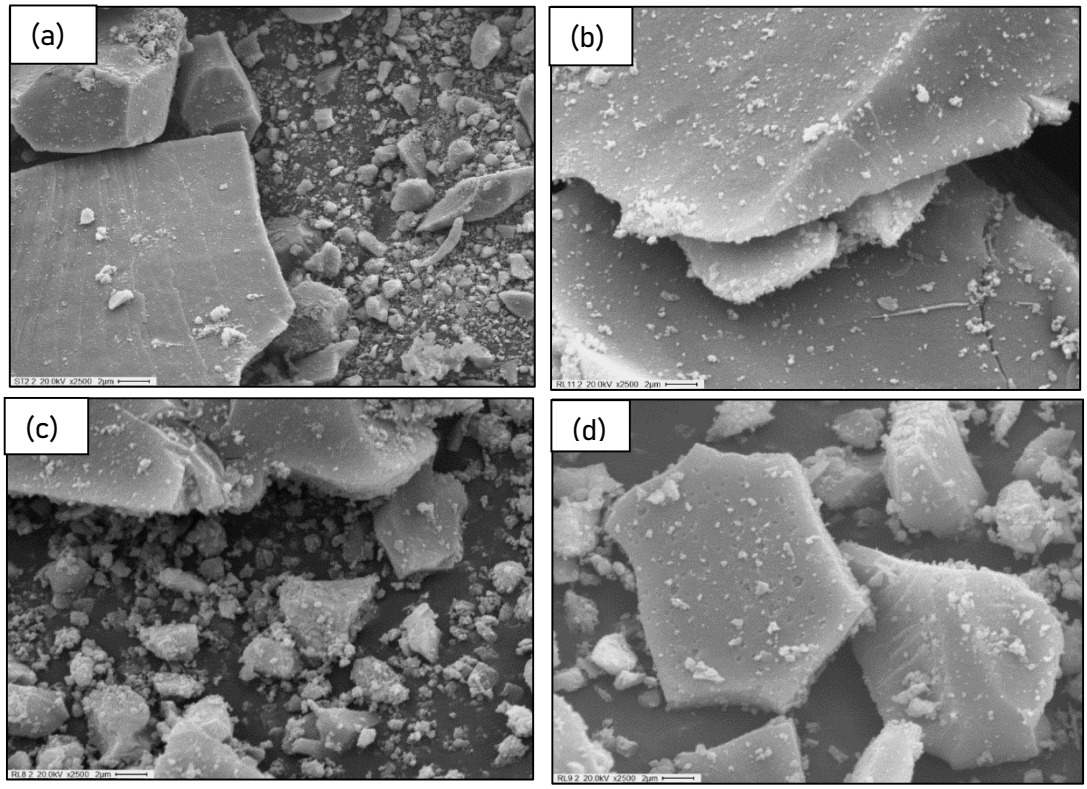


Figura 3.20. Imágenes SEM de los materiales, (a) Ti, (b) 0.01PdTi, (c) 0.10PdTi y (d) 1.00PdTi, calcinados a 400°C. Magnificación 2500x.

Se realizó el análisis EDX a cada muestra. En la Figura 3.21. se presentan los espectros correspondientes. En todos los materiales se confirmó la presencia de Ti y O. Adicionalmente, para 1.00PdTi, se observó la presencia Pd. Posiblemente, en los materiales 0.01PdTi y 0.10PdTi, no se evidenció por su baja carga o el nivel de detección del equipo.

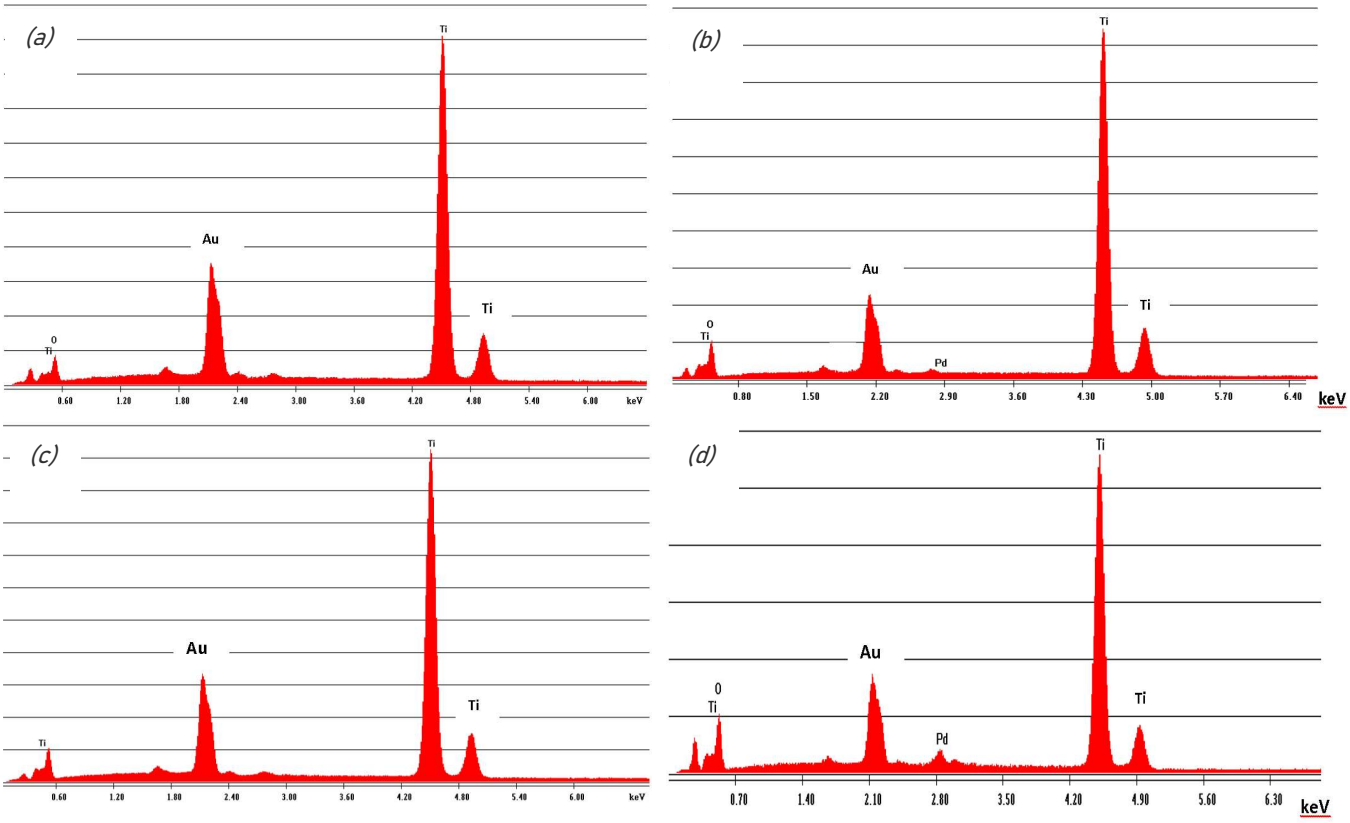


Figura 3.21. Espectros EDX correspondientes a las muestras (a) Ti, (b) 0.01PdTi (c) 0.10PdTi (d) 1.00PdTi

En la Figura 3.22.(a1 y a2) se muestran las imágenes STEM-HAADF del catalizador 0.10PdTi. Los puntos más brillantes o blancos identifican elementos de un mayor número atómico o una mayor acumulación de material. En la Figura 3.22 (b, b1 y b2) se presentan las imágenes de microscopía TEM del 0.10PdTi. Se puede observar que el espaciamiento entre planos cristalinos de 0,18 nm y 0,34 nm coincide con los informados, 0,19 nm (200) y 0,35 nm (101) para las partículas de TiO_2 anatasa (Zhou *et al.*, 2014). Asimismo, la presencia de cristales de PdO fue determinada por medio de la identificación de los planos (110), (101) y (002) para las distancias correspondientes a 0,22, 0,26 y 0,28 nm, respectivamente (Zhou *et al.*, 2014; Krittayavathananon *et al.*, 2020). Si bien, en el análisis XRD para 0.10PdTi, no se evidencia el pico correspondiente a PdO, las imágenes TEM confirman la formación de fases cristalinas de PdO en este material, lo cual está en concordancia con los espectros de DRS. Además, en el material 0.10PdTi se pudo

confirmar la presencia de Pd por medio del análisis EDX, ver Figura 3.23. En base a estas observaciones se podría señalar que los puntos brillantes de la Figura 3.22.a2 pertenecen a partículas PdO, para las que se midió un tamaño de 1,29 ± 0,18 nm.

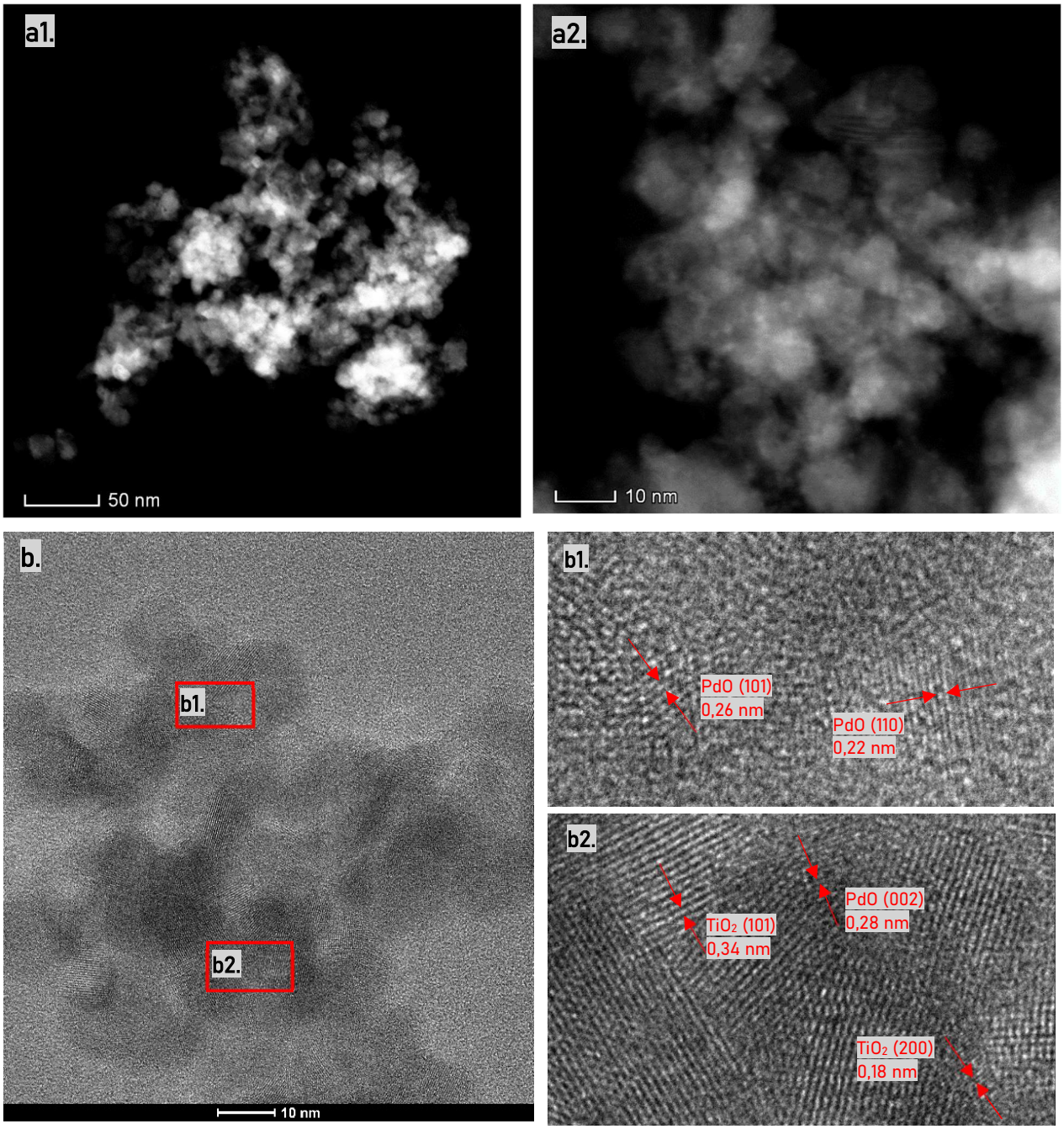


Figura 3.22. Imágenes del catalizador 0.10PdTi, STEM-HAADF (a1 y a2) y TEM (b) del catalizador 0.10PdTi y ampliaciones (b1 y b2), donde se indican los espaciados medidos entre planos cristalinos para las partículas de TiO_2 y PdO.

No se observó un cambio en la distancia interplanar correspondiente a los cristales de TiO_2 en 0.10PdTi, sugiriendo que los iones de Pd no entraron en la red de TiO_2 en modo intersticial o sustitutivo (Yan *et al.*, 2017).

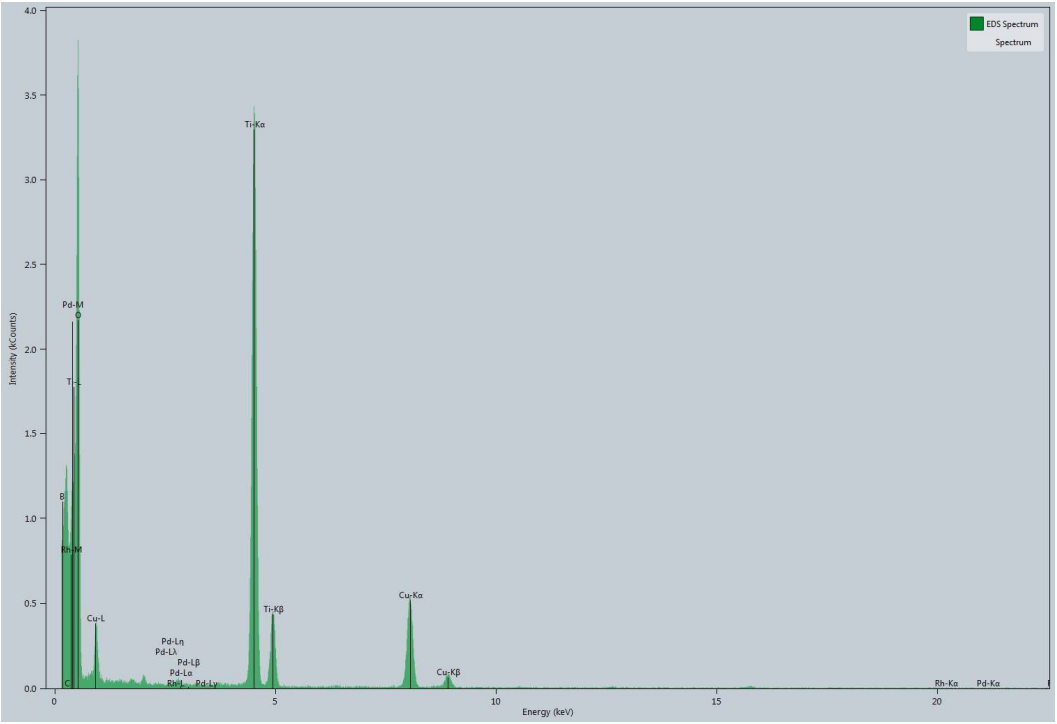


Figura 3.23. Espectro EDS correspondiente a la muestra 0.10PdTi.

La composición superficial de las muestras Ti y 1.00PdTi se evaluó por medio del análisis de XPS. Los espectros se presentan en la Figura 3.26. Se realizó un barrido en el rango de 0 a 700 eV, Figura 3.26.(a), en el cual se pudieron observar las señales características para Ti3p, Ti2p y O1s, y, en el caso del 1.00PdTi, adicionalmente la señal Pd3d. Se indica también la contribución de la componente C1s referente al carbono adventicio sobre la muestra, con un valor de 285 eV. A su vez, se observa un pico en 36,2 eV que se identifica como la componente Ti3p (Werfel and Brümmer, 1983). Para las muestras 0.01PdTi y 0.10PdTi no se pudieron observar picos correspondientes a Pd debido a la baja cantidad de este metal y/o al límite de detección del equipo.

La región Pd3d del material 1.00PdTi se muestra en la Figura 3.26.(b). Exhibe picos en 336,1 y 341,2 eV, correspondientes a Pd3d 5/2 y Pd3d 3/2, asignados a Pd(2+) (Yan *et al.*, 2017; Veziroglu *et al.*, 2020). Esta observación se encuentra en concordancia con la presencia de la fase cristalina de PdO determinada por XRD.

El barrido en la región Ti2p, que se presenta en las Figuras 3.26.(c) y (d), exhibe dos picos principales asignados a Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2 en la zona de 456 a 468 eV (NIST, 2000). Debido al espaciamiento de 5,7 eV del doblete Ti2p 3/2-Ti2p 5/2, se podría identificar que el material presenta el estado de oxidación (4+) (Nie *et al.*, 2021). El

análisis y la deconvolución de las señales se realizó proponiendo la presencia de Ti(3+) y Ti(4+) para ambos picos (Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2) (Liu *et al.*, 2014), ver datos en Tabla 3.24. Para el material Ti, se puede observar que la componente mayoritaria corresponde al estado de oxidación Ti(4+), 82%. El 17% de Ti(3+) es aceptable para TiO_2 porque es un óxido no estequiométrico estable (Candal, Bilmes and Blesa, 2004). Por otro lado, para 1.00PdTi, el aporte de Ti(3+) es mayor, alcanzando un 58%. Kalarivalappil y colaboradores (Kalarivalappil *et al.*, 2016), determinaron un aumento de la contribución Ti(3+)indica una disminución del número de coordinación del titanio y el acortamiento del enlace Ti–O. Además, las energías de enlace más bajas de Ti2p 3/2 indican la formación de vacancias de oxígeno en el sistema.

Tabla 3.24. Análisis de la señal Ti2p para las muestras Ti y 1.00PdTi.

Muestra	*Componentes*	*Posición (eV)*	*Composición (%)*
Ti	Ti2p 3/2 (3+)	457,9	17,6
	Ti2p 1/2 (3+)	463,6	
	Ti2p 3/2 (4+)	458,9	82,4
	Ti2p 1/2 (4+)	464,7	
1.00PdTi	Ti2p 3/2 (3+)	457,3	58,1
	Ti2p 1/2 (3+)	462,9	
	Ti2p 3/2 (4+)	458,3	41,9
	Ti2p 1/2 (4+)	463,9	

En las Figuras 3.26.(e) y (f), se muestra la zona del O1s. El análisis y deconvolución de la señal con sus componentes y composición superficial porcentual se presenta en la Tabla 3.25. La principal componente se corresponde al oxígeno presente en la red cristalina de TiO_2, para el estado de oxidación Ti(4+), con BE 530 eV (Ti(4+)-O). Los defectos superficiales, como vacancias de oxígeno correspondientes a la presencia de Ti(3+), se identifican entre BE 531,3 eV y 531,9 eV (Ti(3+)-O) (Li, Liu and Liu, 2009; Liu *et al.*, 2014; Bailón-García *et al.*, 2017).

La componente de BE 533,9 eV y 534,2 eV, se identifican con oxígeno adsorbido, principalmente de moléculas de agua (Li, Liu and Liu, 2009; Liu *et al.*, 2014).

Las componentes presentes en la señal O1s se corresponden con las evaluadas para Ti2p, debido a que para 1.00PdTi se observa una composición mayor de Ti(3+)-O con respecto a la estimada para Ti.

Tabla 3.25. Análisis de la señal O1s para las muestras Ti y 1.00PdTi.

Muestra	*Componente*	*Posición*	*Composición (%)*
Ti	O1s, Ti(4+)-O	530	72,4
	O1s, Ti(3+)-O	531,9	21,1
	O1s, agua	533,9	6,5
1.00PdTi	O1s, Ti(4+)-O	530	52,4
	O1s, Ti(3+)-O	531,7	38,2
	O1s, agua	534,2	9,4

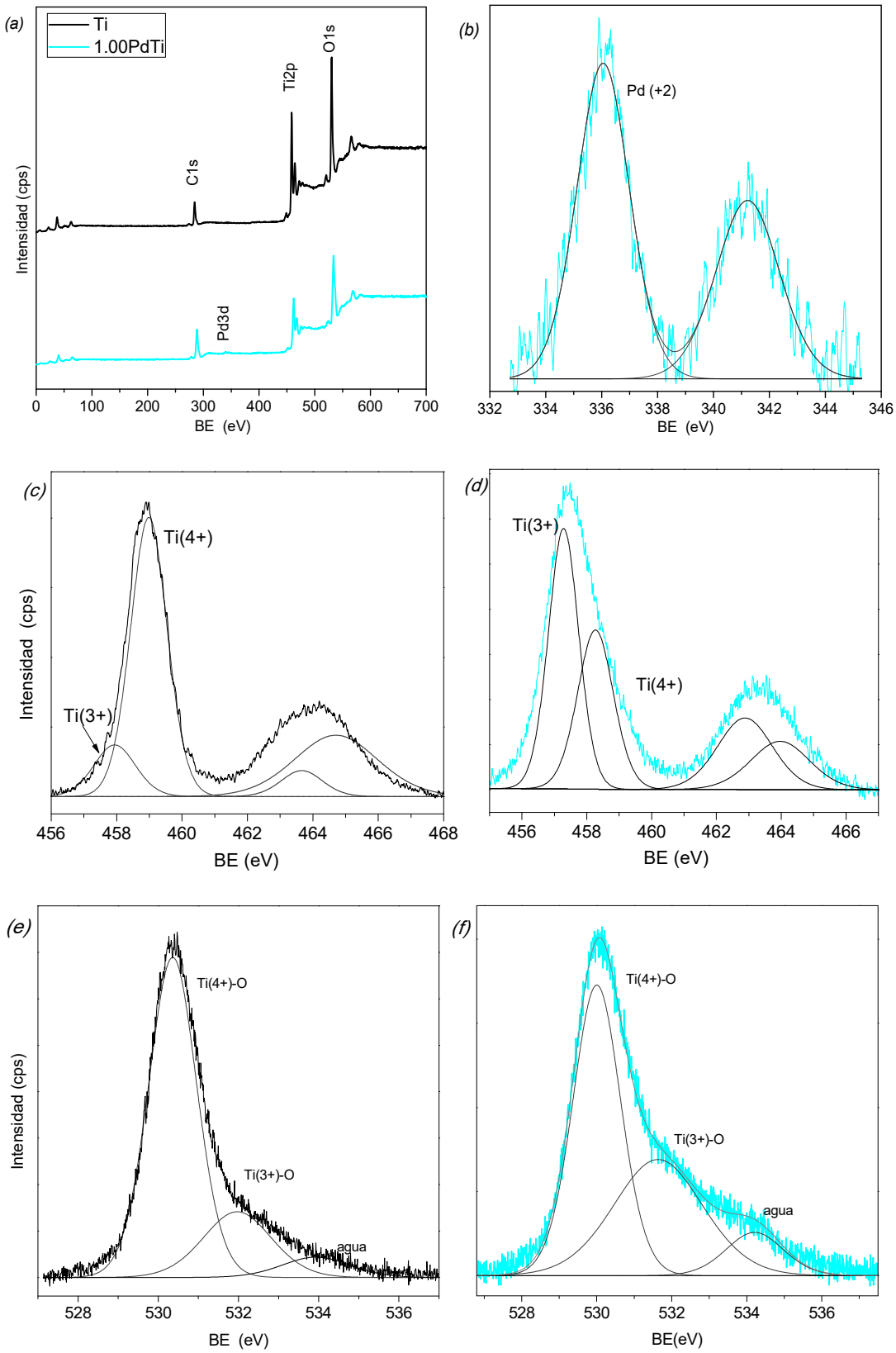


Figura 3.26. Espectros XPS de las muestras Ti y 1.00PdTi del barrido general (a) y para las regiones Pd 3d (b), Ti 2p (c - d) y O 1s (e - f)

Según las caracterizaciones hasta ahora presentadas, y teniendo en cuenta lo descripto en la Introducción acerca de la modificación de TiO_2 con Pd (ver apartado 1.4.2.), el método propuesto conduce a la formación de dominios de PdO en la superficie de TiO_2. Por lo tanto, se propone la formación de una heterounión de los dos semiconductores, TiO_2 y PdO, lo que implica una combinación de los dos materiales con diferentes estructuras de bandas, sin cambios relevantes en las respectivas energías de banda prohibida (Low *et al.*, 2017).

Además, al aumentar la cantidad de Pd se observó un aumento de la superficie específica y la absorción de luz visible, dos propiedades que podrían mejorar su desempeño para la fotocatálisis.

La actividad fotocatalítica de las muestras Ti, 0.01PdTi, 0.10PdTi y 1.00PdTi se evaluó para la degradación de fenol ($[fenol]_0$=50 µM) en suspensiones acuosas (1 g L^{-1}), irradiando con lámparas UV durante 3 h en el reactor Rayonet. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.27.

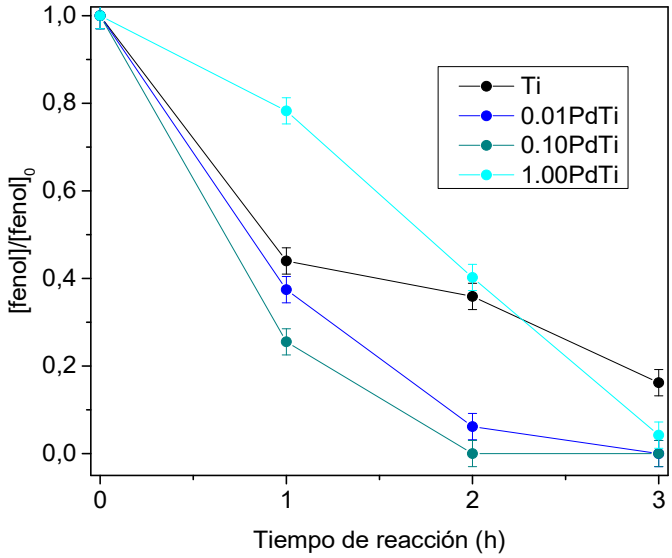


Figura 3.27. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo durante 3 h de irradiación con lámparas UV para los catalizadores modificados con Pd. $[fenol]_0$= 50µM, 1 g L^{-1} de catalizador en suspensión.

Se observa que todos los materiales modificados con Pd alcanzan aproximadamente el 100% de degradación del fenol a las 3 h de irradiación. En particular, los fotocatalizadores 0.01PdTi y 0.10PdTi alcanzan el 97 ± 3% de degradación a las 2 h de exposición.

Adicionalmente, se estudió la degradación de fenol ($[fenol]_0$=50 µM) en suspensiones acuosas (1 g L^{-1}), irradiando con lámparas Vis durante 5 h en el reactor Rayonet. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.28.

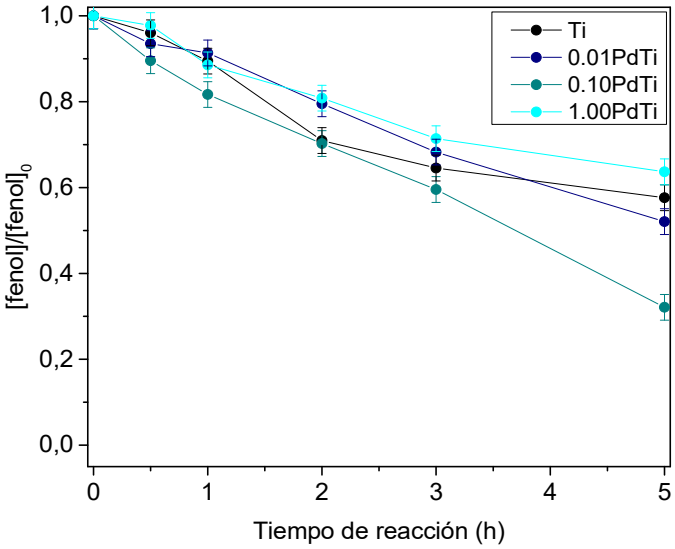


Figura 3.28. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo durante 5 h de irradiación, con lámparas Vis para los catalizadores modificados con Pd. $[fenol]_0$= 50 µM, 1 g L^{-1} de catalizador en suspensión.

Se puede observar, que la degradación de fenol aumenta con el contenido de Pd de los materiales. Sin embargo, para 1.00PdTi, hay una evidente disminución en la conversión con respecto a 0.10PdTi.

La Figura 3.29. presenta el porcentaje de degradación de fenol a las 2 h y 5 h con lámparas UV y Vis respectivamente. Se observa que el 0.10PdTi alcanza los valores máximos en ambos casos, 100 ± 3% y 68 ± 3%, respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos, se selecciona el valor de 0,10% at. nominal como el contenido óptimo de iones paladio para la modificación del TiO_2, formando PdO disperso sobre el TiO_2. La mayor eficiencia del 0.10PdTi como fotocatalizador podría explicarse por una separación efectiva de los portadores de carga fotogenerados, facilitada por la formación de una heterounión entre ambos óxidos metálicos.

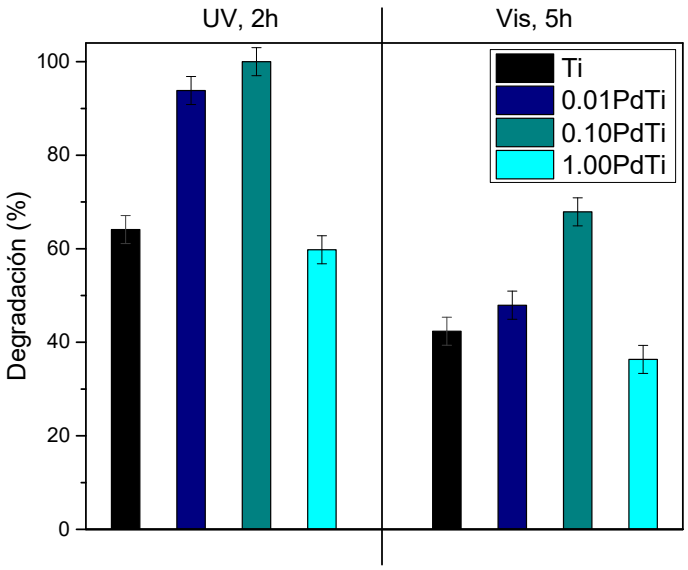


Figura 3.29. Porcentaje de degradación de fenol luego 2 h de irradiación con lámparas UV, o de 5 h de irradiación con lámparas Vis para los catalizadores modificados con Pd.

3.1.4. Materiales de TiO_2 modificados con surfactante

Para el análisis del efecto del agregado de Tw en la síntesis de materiales (síntesis A), se prepararon dos muestras, 0.10PdTiTw, considerando el nivel óptimo de concentración de paladio determinado en la sección previa (0,10 % at.), y su referencia, TiTw (sin Pd), según se detalló en 2.2.3.

Los materiales TiTw y 0.10PdTiTw se analizaron mediante XRD, los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.30, como referencia se presenta Ti.

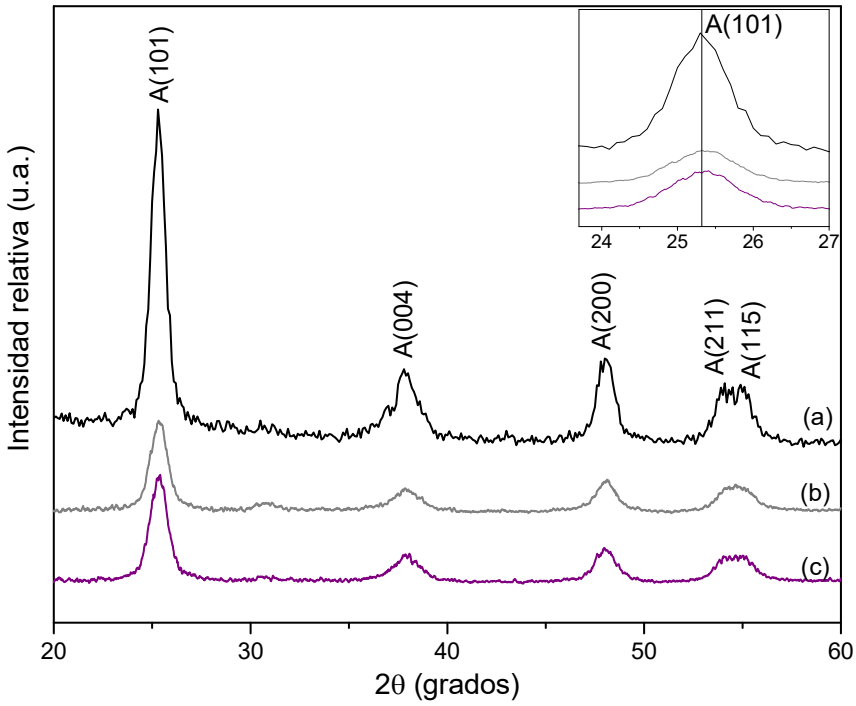


Figura 3.30. Difractogramas de los catalizadores (a) Ti, (b) TiTw, y (c) 0.10PdTiTw. A: anatasa.

En todos los materiales se observó la presencia de la fase anatasa. El tamaño medio de cristal estimado por la Ec. de Scherrer se presenta en la Tabla 3.31.

Tabla 3.31. Propiedades texturales, estructurales, y ópticas para TiTw 0.10PdTiTw y Ti (referencia).

Muestra	*Tamaño de cristal (nm)*	*S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)*	*V_P ($cm^3\ g^{-1}$)*	*D_P (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti	10,01	88	0,12	4,4	3,03
TiTw	9,18	102	0,16	4,7	3,04
0.10PdTiTw	8,04	103	0,15	4,8	2,80

Se pudo determinar que la presencia de Tw en la síntesis condujo a una reducción del tamaño del cristal. Wiranwetchayan y col. informaron que la presencia de un surfactante en la síntesis podría producir algunos cambios en los pasos de hidrólisis, condensación y tensiones que conducen a la disminución del tamaño de cristalito de TiO_2 (Wiranwetchayan *et al.*, 2020). Lee y colaboradores (Lee *et al.*, 2005) informaron que, cuando se usa Tween, el tamaño del cristal disminuye de 12 a 9 nm con el aumento de la longitud de la cadena del grupo hidrófobo.

El agregado de Pd en presencia de Tw (0.10PdTiTw) conduce a la disminución esperada del tamaño medio de cristal (Zielińska-Jurek and Hupka, 2014; Nguyen, Fu and Juang, 2018). No se evidenció por XRD la presencia de dominios de PdO en 0.10PdTiTw.

En el *inset* de la Figura 3.30., se puede observar que la posición del pico principal de anatasa (101) permanece inalterada, sugiriendo una baja probabilidad de iones de Pd dentro de la red de TiO_2 (Yan *et al.*, 2017).

Las isotermas de fisisorción de N_2 de los materiales preparados se presentan en la Figura 3.32. Las isotermas se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV, el ciclo de histéresis indica que trata de sólidos mesoporosos, con ciclos de histéresis tipo H2 (Thommes *et al.*, 2015a).

Las propiedades texturales estimadas a partir de las isotermas se muestran en la Tabla 3.31. Analizando las propiedades de Ti, TiTw y 0.10PdTiTw, se observa un ligero aumento en las áreas superficiales, volúmenes y tamaños de poro de los materiales como consecuencia de la adición de Tw durante la síntesis. Se podría sugerir que este tensioactivo no iónico de cola hidrófoba larga (C17) inhibe tanto el crecimiento de cristales como la agregación de partículas primarias contiguas (Palacio *et al.*, 2017).

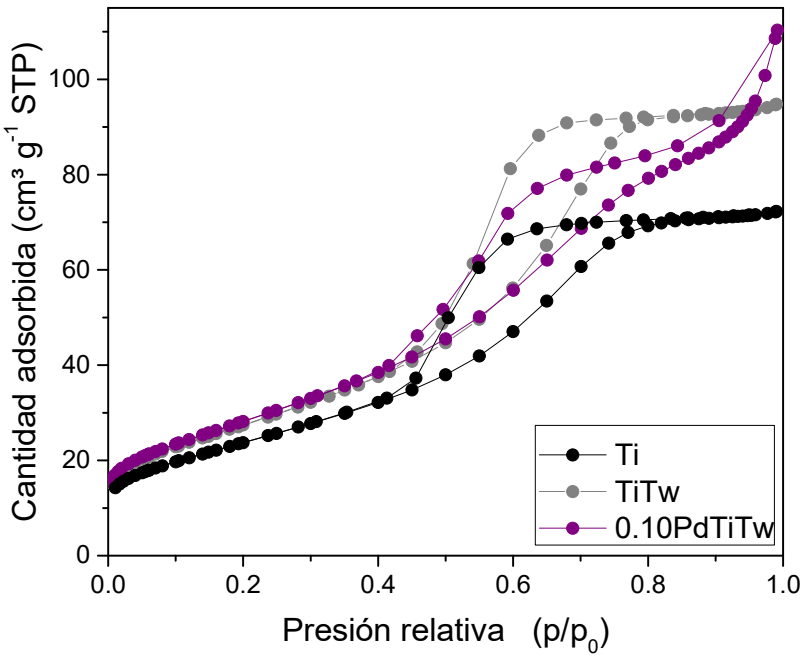


Figura 3.32. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales estudiados.

La distribución de tamaño de poro según el modelo de BJH usando la rama de desorción de N_2 se presenta en la Figura 3.33. Ambos materiales presentan una distribución unimodal, dentro de los valores de Dp estimados, ver Tabla 3.31.

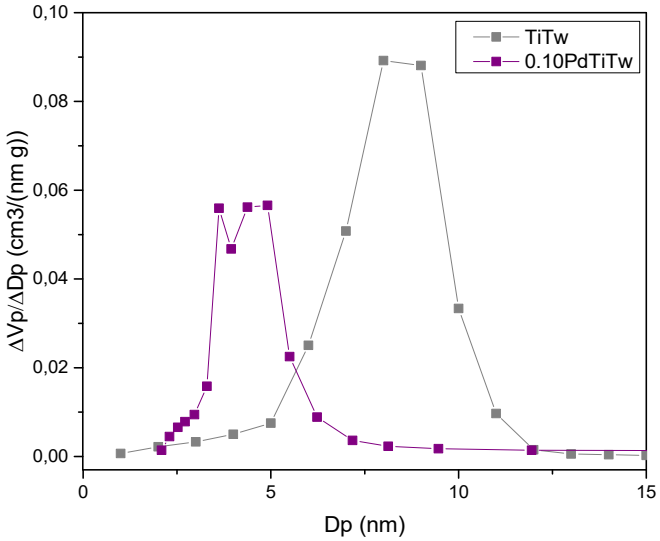


Figura 3.33. Distribución del tamaño de poro de los materiales modificados con 0.10PdTiTw y su referencia TiTw

Los espectros de reflectancia difusa UV–visible para Ti, TiTw y 0.10PdTiTw se muestran en la Figura 3.34. Los valores de E_{BG} se indican en la Tabla 3.31., para Ti y TiTw fueron similares, con un valor promedio de 3,04 ± 0,03 eV, mientras que el valor para 0.10PdTiTw fue menor, 2,80 eV.

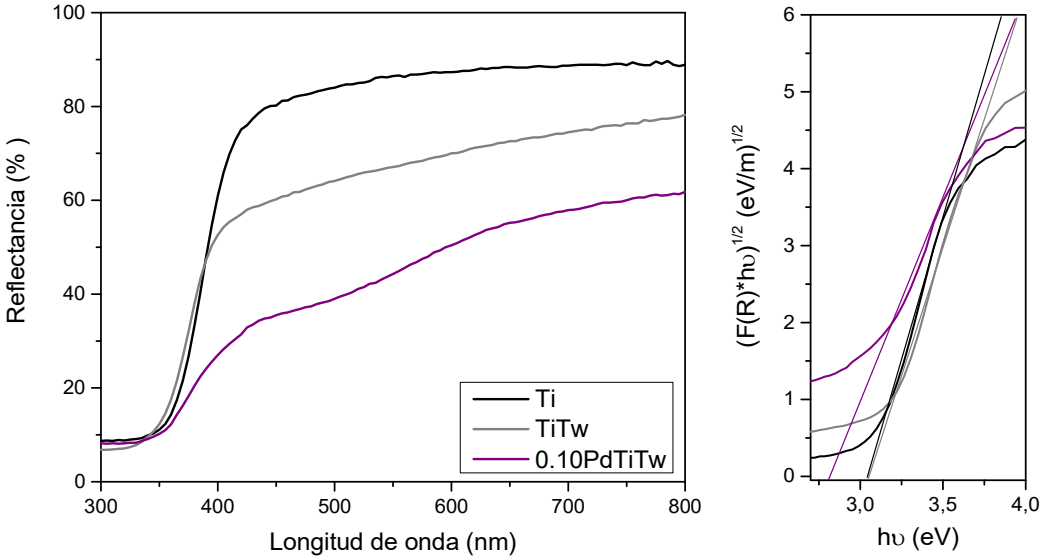


Figura 3.34. Espectros de reflectancia difusa UV–Vis y sus correspondientes determinaciones de energía band gap utilizando la ecuación de Tauc.

Todos los materiales presentaron una banda de absorción cercana a los 400 nm, tal como fue descripto previamente. Adicionalmente, se pudo observar un cambio significativo en la absorción en la región visible de TiTw. Varias publicaciones

relacionaron este comportamiento con la presencia de carbono en la superficie de TiO_2 (Sakthivel and Kisch, 2003a; Chen and Dionysiou, 2007; Ren *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2020; Wiranwetchayan *et al.*, 2020). Por ejemplo, se reportó una marcada absorción de luz en la región visible para las nanopartículas de TiO_2 con deposito de carbono, preparadas utilizando glucosa como fuente de carbono (Zhong, Chen and Zhang, 2010). La absorbancia de las nanopartículas de TiO_2 cubiertas por una capa carbonosa aumentó en el rango de longitud de onda de entre 400 a 800 nm, después de incrementar el contenido de carbono. En nuestro material, TiTw, es probable que hayan quedado residuos de carbono en la superficie, incluso después de la calcinación, provocando este aumento en su absorción. La incorporación de paladio (0.10PdTiTw) induce una banda ancha entre 450 y 600 nm, que podría asignarse a la transición *d-d* de partículas de PdO, como se reportó en varias publicaciones (Wu *et al.*, 2009; Huang, Pan and Chang, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Banerjee, Hamnabard and Joo, 2016; Shi *et al.*, 2016; Keihan *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2020).

Teniendo en cuenta lo descripto en la Introducción acerca de la modificación de TiO_2 con iones metálicos (ver apartado 1.4.2.), y lo discutido en la sección previa (3.1.3.). Para 0.10PdTiTw, si el Pd permanece como Pd(2+), la heterounión del semiconductor podría ser más probable que el dopaje. Sin embargo, esto útimo no se pudo descartar completamente sobre la base de la disminución observada de la energía de la banda prohibida en 0.10PdTiTw.

Se analizaron los espectros FTIR de las muestras Ti y TiTw (Figura 3.35.). Los espectros FTIR muestran una banda ancha más intensa en el rango de 900 a 400 cm^{-1}, que se corresponde con la vibración de estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti de la red de TiO_2 (Weerachawanasak *et al.*, 2015). La banda ancha que aparece alrededor de los 3400 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento O–H. Podría corresponder a enlaces H_2O y / o Ti-OH fisisorbidos. Se evidenció el agua fisisorbida por la banda a *ca.* 1630 cm^{-1}, atribuida a la vibración de estiramiento de H-OH (García-Benjume, Espitia-Cabrera and Contreras-García, 2009).

La sustracción entre ambos espectros FTIR (TiTw menos Ti) muestra bandas que se podrían atribuir a residuos del polímero orgánico, Tw, presente incluso después del tratamiento de calcinación. En el rango de 1700-1550, 1470-1350 y 950-850 cm^{-1}, las bandas se asignan a enlaces C=O, C=C y C-O-C, respectivamente (Liu *et al.*, 2017; Wiranwetchayan *et al.*, 2020).

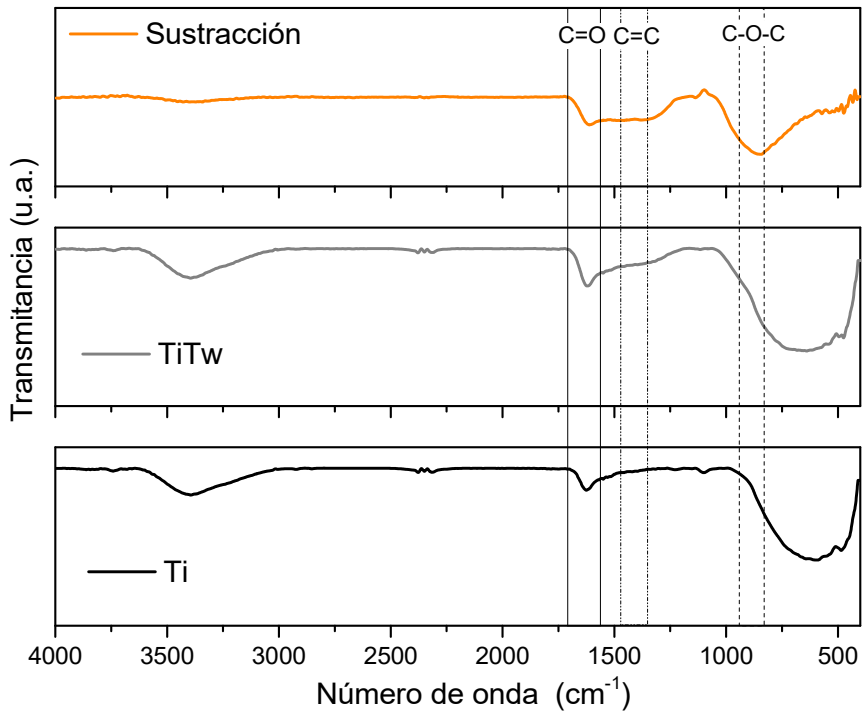


Figura 3.35. Espectros FTIR de TiTw, Ti y la sustracción entre ambos.

En la Figura 3.36.(a1 y a2) se muestran las imágenes STEM-HAADF de los catalizadores TiTw y 0.10PdTiTw, respectivamente. Los puntos más brillantes o blancos identifican elementos de un mayor número atómico o una mayor acumulación de material. En la Figura 3.36.b, se presentan las micrografías TEM de TiTw, se identificaron los planos de los cristales de anatasa (004) y (101), referidos a las distancias interplanares medidas, 0,23 y 0,34 nm, respectivamente. En la Figura 3.36.c, que corresponde a 0.10PdTiTw, además de las partículas de TiO_2, se estimaron espaciamientos de 0,13 nm, 0,22 nm y 0,28 nm, que se asignan a los planos cristalinos de PdO, (004), (110) y (002), respectivamente (Zhou *et al.*, 2014). Por medio de esto se podría evidenciar la presencia de PdO en 0.10PdTiTw. Con lo cual se podría señalar que los puntos brillantes observados en la Figura 3.36.a2. pertenecen a partículas PdO, para las que se estimó un tamaño de 0,78 ± 0,14 nm.

No se observó un cambio en la distancia interplanar correspondiente a los cristales de TiO_2 en 0.10PdTiTw, sugiriendo que los iones de Pd no entraron en la red de TiO_2 en modo intersticial o sustitutivo (Yan *et al.*, 2017).

Adicionalmente, en ambos materiales se observa una capa fina y brillante alrededor de las partículas. En las Figuras 3.36.b1 y 3.36.c1 se puede distinguir una capa amorfa con un grosor de aproximadamente 0,48 nm.

La formación de capas de carbono se ha reportado en trabajos previos con distintos precursores de carbono y diferentes condiciones de calcinación (Zhou *et al.*, 2018; K. Ye *et al.*, 2019). Ye y col. prepararon un material fotocatalítico compuesto, que constaba de una capa de carbono amorfo entre dos semiconductores, utilizando glucosa como fuente de carbono (K. Ye *et al.*, 2019). Determinaron una capa de C amorfa de alrededor de 10 nm, según las imágenes TEM. En otra publicación, las capas superficiales de carbono en catalizadores de Pt/TiO_2 se lograron utilizando Tween40 como precursor de carbono (Zhou *et al.*, 2018). En esta publicación, las micrografías TEM mostraron diferentes espesores de capas de carbono debido a la calcinación en atmósfera de argón, aire u oxígeno.

En nuestro caso, como muestran los espectros FTIR y DRS, es posible que la calcinación en el aire durante una hora no elimine completamente el Tween80 utilizado. Por lo tanto, la capa amorfa observada (Figura 3.36.b y 3.36.c), se podría corresponder con una capa de C residual formada después de usar Tween80 como modificador durante la síntesis de los materiales semiconductores.

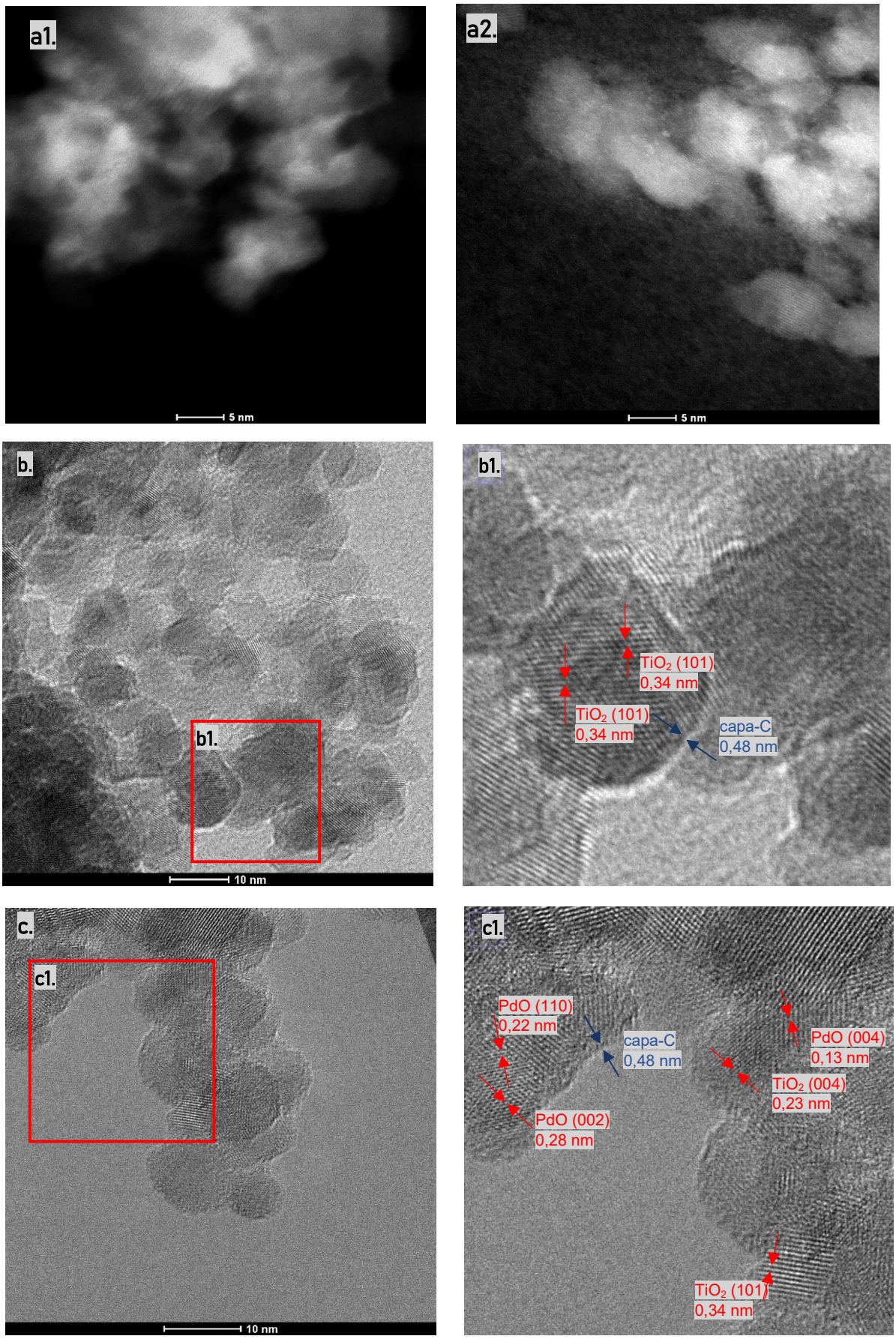


Figura 3.36. Imágenes STEM-HAADF de los materiales TiTw (a1) y 0.10PdTiTw (a2) y las correspondientes micrografías TEM b y c, con las ampliaciones, b1 y c1, respectivamente.

Las muestras Ti y 0.10PdTiTw se analizaron mediante XPS. Los espectros del barrido global para cada una de las muestras se observan en la Figura 3.40.(a), se determinan los picos correspondientes a las componentes Ti3p, C1s, Ti2p y O1s, la señal correspondiente a Pd3d no es evidente en esta primera exploración.

Al realizar varios barridos en la región Pd_3d de 0.10PdTiTw, Figura 3.40.(b), se observa el doblete característico de Pd3d 5/2 y Pd3d 3/2, con un espaciado de 5,3 eV, la deconvolución sugiere la presencia de especies con diferentes estados de oxidación. Una de las componentes de la señal de Pd3d 5/2 en 336,1 eV y de Pd3d 3/2, en 341,6 eV, se puede asignar a Pd(2+). La otra componente de la señal de Pd3d 5/2 en 337,3 eV y de Pd3d 3/2, en 342,8 eV, se puede asignar a Pd(4+) (Tura *et al.*, 1988; M. Maicu *et al.*, 2011; Veziroglu *et al.*, 2020). Es decir, que el Pd se encuentra en ambos estados de oxidación (2+) y (4+).

El barrido en la región Ti2p, que se presenta en las Figuras 3.40.(c y d), exhibe dos picos principales asignados a Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2 en la zona de 456 a 468 eV (NIST, 2000). Debido al espaciamiento de 5,7 eV del doblete Ti2p 3/2-Ti2p 5/2, se podría identificar que el material presenta el estado de oxidación (4+) (Nie *et al.*, 2021). El análisis y la deconvolución de las señales se realizó proponiendo la presencia de Ti(3+) y Ti(4+) para ambos picos (Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2) (Liu *et al.*, 2014), ver datos en Tabla 3.37. En ambos materiales, se puede observar que la componente mayoritaria corresponde al estado de oxidación Ti(4+). Como se dijo previamente, la presencia de la componente Ti(3+) es aceptable para TiO_2 porque es un oxido no estequiométrico estable (Candal, Bilmes and Blesa, 2004).

Tabla 3.37. Análisis de la región Ti2p de Ti y 0.10PdTiTw.

Muestra	*Componente*	*BE (eV)*	*Composición (%)*
Ti	Ti2p 3/2 (3+)	457,9	17,6
	Ti2p 1/2 (3+)	463,6	
	Ti2p 3/2 (4+)	458,9	82,4
	Ti2p 1/2 (4+)	464,7	
0.10PdTiTw	Ti2p 3/2 (3+)	457,5	5,1
	Ti2p 1/2 (3+)	463,2	
	Ti2p 3/2 (4+)	458,8	94,9
	Ti2p 1/2 (4+)	464,5	

Las Figuras 3.40.(e y f), muestran la región O1s. El análisis y deconvolución de la señal con sus componentes y composición superficial porcentual se presenta en la Tabla

3.38. La principal componente en ambos materiales se corresponde al oxígeno presente en la red cristalina de TiO_2, para el estado de oxidación Ti(4+), con BE 530 eV y 530,2 eV (Ti(4+)-O).

En Ti como fue antes mencionado, se observan dos componentes adicionales, a BE 531,9 eV (Ti(3+)-O), y a BE 533,9 eV, que se identifican con moléculas de agua adsorbidas (Li, Liu and Liu, 2009; Liu *et al.*, 2014). En 0.10PdTiTw se observan dos componentes minoritarias, una a 530,9 eV, que se asigna a hidróxido (Ti-OH) (Liu *et al.*, 2014), y otra en 532,2 eV, que se relaciona con las uniones C-O (oxígeno unido por enlaces sencillos al carbono alifático) (NIST, 2000; Ganguly *et al.*, 2011). Esta última, confirmaría la presencia de las uniones C-O y C=O que se observaron en el análisis FTIR. La ausencia de la señal correspondiente a Ti(3+)-O, en 0.10PdTiTw, está relacionada con la baja proporción de Ti(3+) en este material.

Tabla 3.38. Análisis de la señal O1s para las muestras Ti y 0.10PdTiTw.

Muestra	*Componente*	*Posición*	*Composición (%)*
Ti	O1s, Ti(4+)-O	530	72,4
	O1s, Ti(3+)-O	531,9	21,1
	O1s, agua	533,9	6,5
0.10PdTiTw	O1s, Ti(4+)-O	530,2	77,5
	O1s, Ti-OH	530,9	15,2
	O1s, C-O / C=O	532,2	7,3

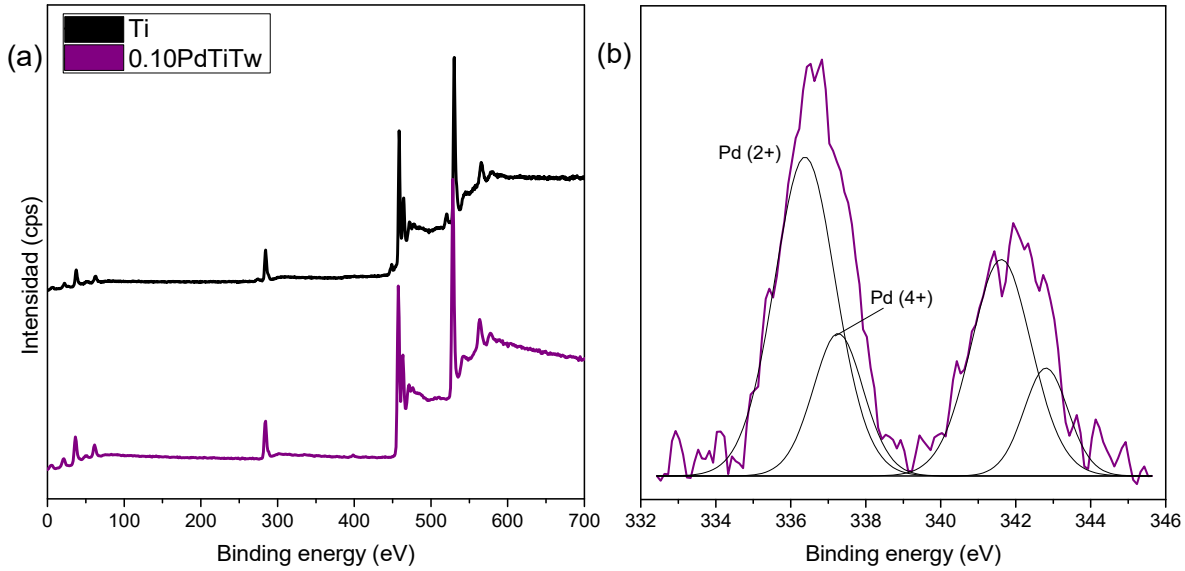
La región C1s se presenta en las Figuras 3.40(g y h). El análisis del espectro presenta tres componentes que se identifican en la Tabla 3.39. Los picos a BE 288,2 eV y 289,0 eV, se adjudicaron a los enlaces Ti-O-C / Ti-OCO, respectivamente (Kisch, 2013), sin embargo, otros autores, han determinado que se corresponde con enlaces C=O (Ganguly *et al.*, 2011; Perini *et al.*, 2015).

El componente presente en la muestra 0.10PdTiTw, a BE 286,7 eV, se podría asignar a los enlaces C-O-C y C-OH (Ganguly *et al.*, 2011; Perini *et al.*, 2015).

Tabla 3.39. Componentes en la región C1s de Ti y 0.10PdTiTw.

Muestra	*Componente*	*Posición*	*Composición (%)*
Ti	C1s, C-C	284,9	81,0
	C1s, Ti-O-C / Ti-OCO	288,2	19,0
0.10PdTiTw	C1s, C-C	285,0	84,6
	C1s, C-O-C / C-OH	286,7	7,85
	C1s, Ti-O-C / Ti-OCO	289,0	7,54

Para 0.10PdTiTw, la formación de PdO y presencia de C orgánico superficial están de acuerdo con los análisis de FTIR y TEM.



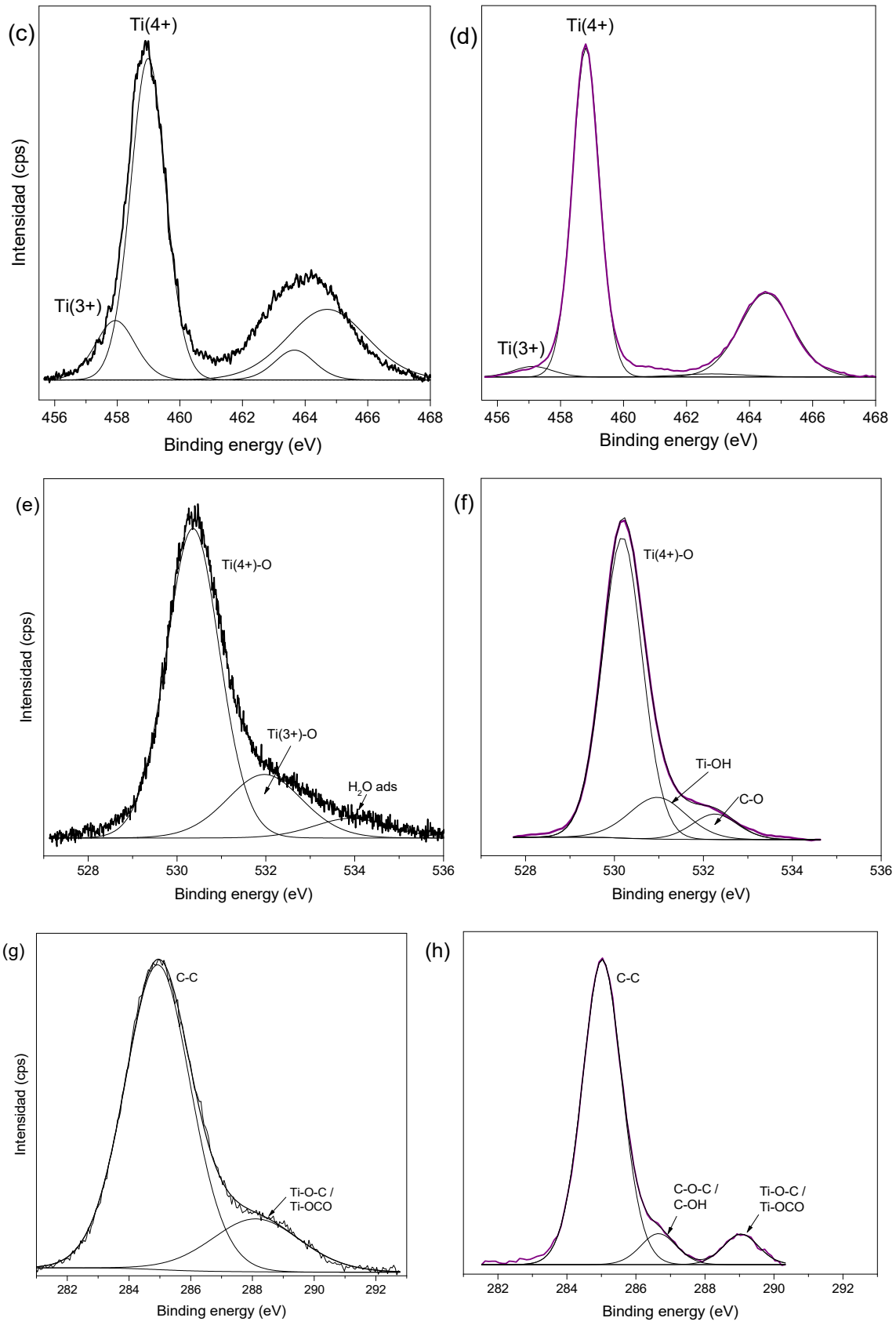


Figura 3.40. Espectros XPS de Ti y 0.10PdTiTw: barrido global (a), y las regiones: Pd3d (b), Ti2p (c-d), O1s (e-f) y C1s (g-h).

Según las caracterizaciones hasta ahora presentadas, y teniendo en cuenta lo descripto en la Introducción acerca de la modificación de TiO_2 con Pd y surfactante (ver apartado 1.4.2.), el método propuesto conduce a la formación de dominios de PdO en la superficie de TiO_2, así como la inserción de iones Pd(4+) en la red Ti-O. Esto contribuye a la reducción en la recombinación de portadores de carga y al aumento de absorción en el rango de luz visible (Zhou *et al.*, 2014; Veziroglu *et al.*, 2020). A su vez, se observó la formación de una capa de C en los materiales TiTw y 0.10PdTiTw, que también hace su aporte a la absorción de luz visible (Sakthivel and Kisch, 2003a; Chen and Dionysiou, 2007; Ren *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2020; Wiranwetchayan *et al.*, 2020). Adicionalmente, ambos materiales presentaron un aumento de la superficie específica con respecto a Ti. Todas estas características que los hacen prometedores en su desempeño para la fotocatálisis.

La actividad fotocatalítica de los materiales 0.10PdTiTw y TiTw fue evaluada para la degradación del fenol con irradiación UV, durante 3 h. En la Figura 3.41. se presenta la evolución de la concentración de fenol normalizada a lo largo del tiempo, con Ti como material de referencia.

Si bien se observó que 0.10PdTiTw y TiTw alcanzan el 100 ± 3% de degradación de fenol a las 3 h. 0.10PdTiTw presentó el mejor resultado, degradando el 100 ± 3% de fenol a las 2 h de irradiación.

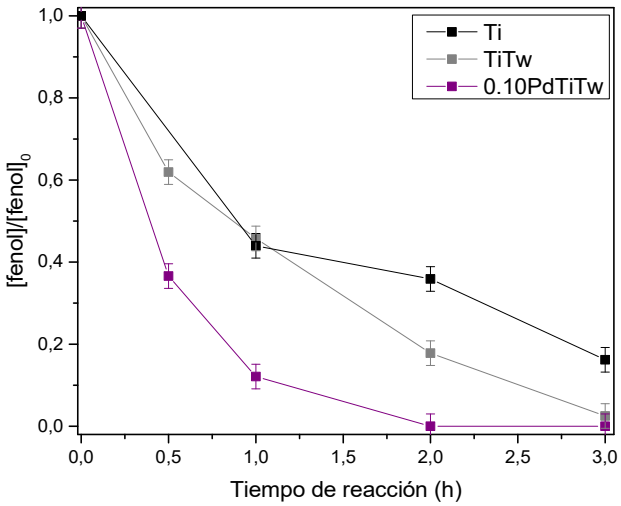


Figura 3.41. Evolución de la concentración normalizada de fenol con irradiación de lámparas UV, durante 3 h. Con una concentración de catalizador de 1 g L^{-1}. $[fenol]_0$= 50 µM.

A su vez, estos materiales se evaluaron para la degradación del fenol con lámparas Vis, durante 5 h. En la Figura 3.42. se presenta la evolución de la concentración de fenol normalizada durante el tiempo de irradiación, con Ti como material de referencia.

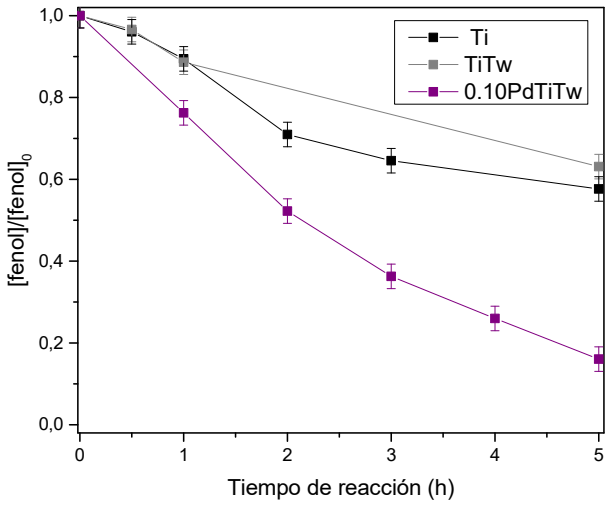


Figura 3.42. Evolución de la concentración normalizada de fenol con irradiación de lámparas Vis, durante 5 h. Con una concentración de catalizador de 1 g L^{-1}. $[fenol]_0$= 50 µM.

En la Figura 3.43. se presenta el porcentaje de degradación del fenol con la utilización de lámparas UV y Vis, durante 2 y 5 h, respectivamente, con el uso de 0.10PdTiTw y TiTw, junto a Ti como material referencia.

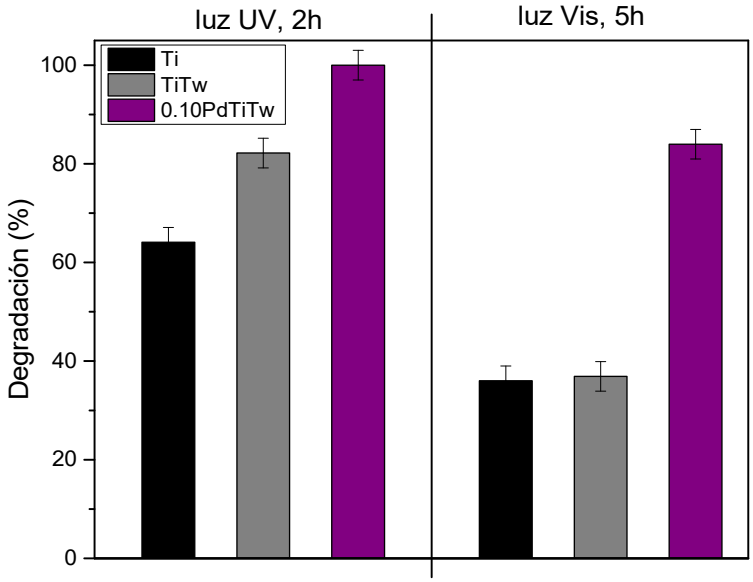


Figura 3.43. Efecto del uso de Tween80 y Pd(2+) en la síntesis de materiales, sobre la degradación fotocatalítica de fenol ($[fenol]_0$= 50 µM, 1 g L^{-1} de catalizador).

Para ambas condiciones de irradiación, TiTw mostró un mejor desempeño que Ti. Varias publicaciones describieron la mejora en la actividad fotocatalítica debido a la presencia de carbono en el TiO_2 (Sakthivel and Kisch, 2003b; Ren *et al.*, 2007; Chen and Dionysios D. Dionysiou, 2008; Zhong, Chen and Zhang, 2010). Chen y colaboradores informaron que el aumento de la carga de Tween20 en el sol mejoró la actividad fotocatalítica de las películas compuestas de TiO_2-P25, y atribuyeron este comportamiento al aumento en el área superficial BET y en la cantidad de material cristalino (peso del depósito) en el soporte (Chen and Dionysios D. Dionysiou, 2008). El incremento en el área superficial BET observado para TiTw (de 102 m^2 g^{-1} con respecto a 88 m^2 g^{-1} para Ti), podría considerarse como el principal motivo de la mejora de la actividad fotocatalítica.

Por otro lado, 0.10PdTiTw mostró el mejor desempeño bajo radiación UV y visible, con 100 ± 2% y 84 ± 2% de degradación de fenol, respectivamente. Podría suponerse que el dopaje con iones Pd(4+) favorecería la absorción de radiación a mayor longitud de onda, y que la existencia de dominios PdO disminuiría la recombinación de portadores de carga.

Veziroglu y col. han informado para materiales de TiO_2 modificados con Pd, que el PdO_2 tiene una mayor afinidad electrónica que el PdO. Por lo cual, al capturar los e^- fotogenerados disminuye más eficientemente la recombinación de portadores de carga (Veziroglu *et al.*, 2020). El trabajo de Wu y col. describió que los iones de Pd(4+) podrían actuar como trampas de electrones, mejorando la actividad fotocatalítica, ya que los electrones fotogenerados migran al Pd(4+), y los electrones y los huecos se separan de manera eficiente (Wu *et al.*, 2009).

El paladio presente en dos estados de oxidación Pd(4+) y Pd(2+) en el 0.10PdTiTw sería responsable del desempeño observado como fotocatalizador.

3.1.5. Materiales de TiO_2 preparados con la asistencia de microondas (Síntesis B)

Para el análisis de la modificación en la síntesis de materiales (síntesis B), se prepararon dos muestras, Ti-MW y 0.10PdTi-MW, esta última considerando el nivel óptimo de concentración de paladio (0,10 % at.), ver 2.2.4.

Se analizaron las muestras por medio de la técnica XRD y en la Figura 3.44., se representan los difractogramas correspondientes. Se puede observar la presencia de picos de difracción perteneciente a la fase cristalina anatasa, por lo que se confirma la

existencia de ésta en todos los materiales. En la Tabla 3.45. se exhiben los tamaños de cristal de anatasa estimados utilizando la ecuación de Scherrer. Para ambos materiales se obtuvo un tamaño menor que el correspondiente al Ti. Los dos materiales obtenidos por la síntesis B presentaron tamaños similares, con un promedio de 8,75 ± 0,05 nm, indicando que el agregado de Pd no modificó el tamaño de cristal de anatasa. Similares resultados fueron publicados por Selishchev y col. (Selishchev *et al.*, 2021), donde informaron que no se encontraron diferencias significativas en el tamaño de cristal en muestras de TiO_2 con y sin el agregado de Pd (tratadas térmicamente a 215°C).

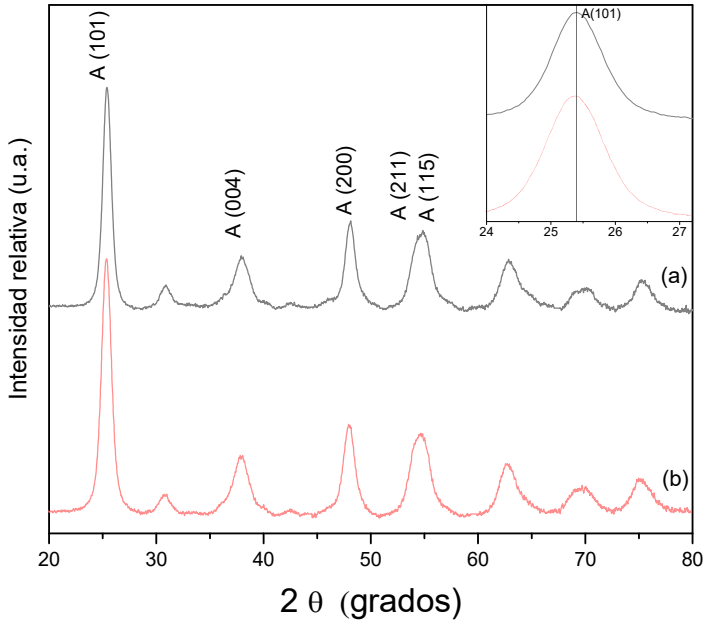


Figura 3.44. Difractogramas de las muestras (a) Ti-MW y (b)0.10PdTi-MW

Como se puede observar en el *inset* de la Figura 3.44., la posición del pico (101) permanece inalterada, sugiriendo una baja probabilidad de iones de Pd dentro de la red de TiO_2 (Yan *et al.*, 2017).

Tabla 3.45. Propiedades texturales, estructurales y ópticas de los materiales sintetizados

Muestra	*Tamaño de cristal (nm)*	*S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)*	*V_P ($cm^3\ g^{-1}$)*	*D_P (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti	10,01	88	0,12	4,4	3,03
Ti-MW	8,8	101	0,22	6,7	3,1
0.10PdTi-MW	8,7	114	0,22	6,0	3,0

En la Figura 3.46. se presentan las isotermas de fisisorción de N_2 de los materiales preparados. Las isotermas se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV,

el ciclo de histéresis indica que trata de sólidos mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015b). Se puede observar en la Tabla 3.45., que para el material 0.10PdTi-MW, se obtuvo el mayor tamaño de S_{BET}, en comparación con Ti-MW. Este mismo resultado fue observado en la comparación de a pares de los materiales Ti con 0.10PdTi, Ti con 0.10PdTiTw y TiTw con 0.10PdTiTw.

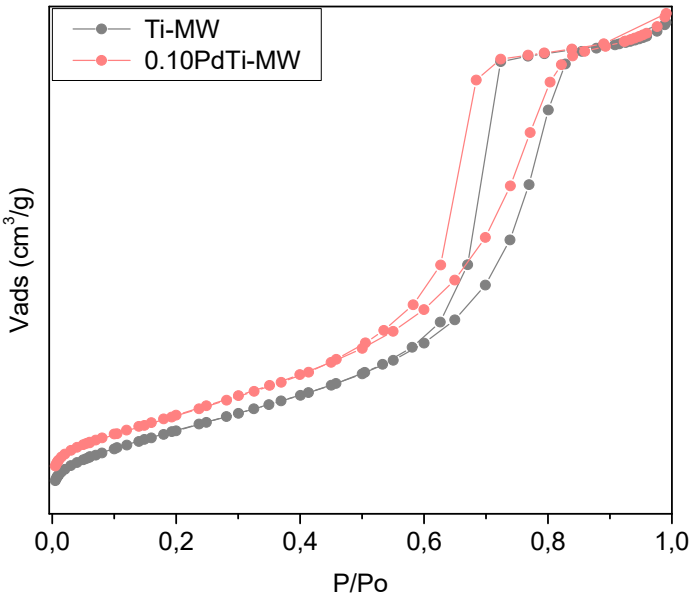


Figura 3.46. Isotermas de adsorción-desorción de N_2

La distribución de tamaño de poro según el modelo de BJH usando la rama de desorción de N_2 se presenta en la Figura 3.47., las muestras presentan una distribución unimodal dentro de los valores de Dp estimados, ver Tabla 3.45.

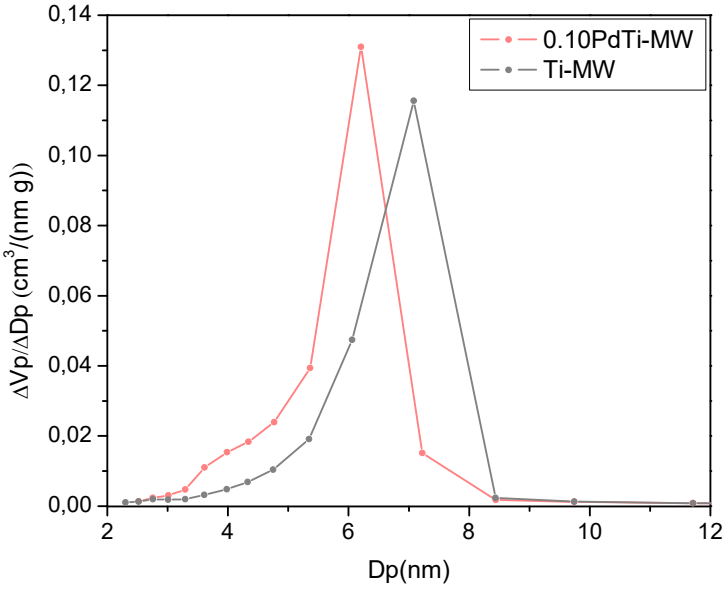


Figura 3.47. Distribución de tamaño de poro para los materiales Ti-MW y 0.10PdTi-MW.

La Figura 3.48. muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para 0.10PdTi-MW y Ti-MW. Todos los materiales presentaron una banda de absorción cercana a los 400 nm, tal como fue descripto previamente. Para 0.10PdTi-MW se evidenció una disminución del porcentaje de reflectancia hacia el Vis. La incorporación de Pd induce una banda de absorción extendida entre 450 y 600 nm, que podría asignarse a una transición d–d de partículas de PdO, (Yan *et al.*, 2020).

La energía de *band gap* fue estimada mediante la función de Kubelka-Munk. Para una transición indirecta se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 3.45. Se observó una leve disminución en la E_{BG} de 0.10PdTi-MW con respecto a la del Ti-MW.

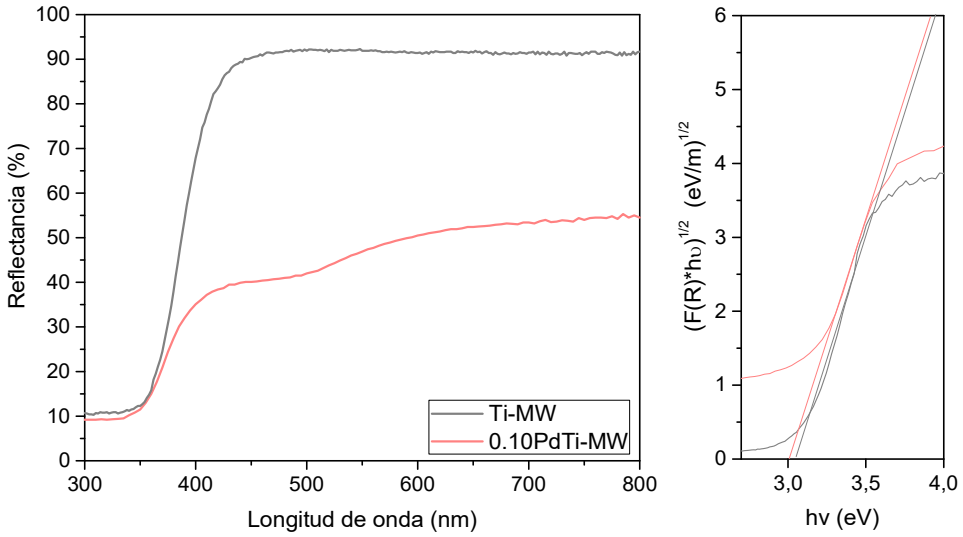


Figura 3.48. Espectros DRS y su determinación de la E_{BG} por medio de la ecuación de Tauc para los materiales 0.10PdTi-MW y Ti-MW.

La Figura 3.49 presenta la imagen obtenida mediante STEM-HAADF de 0.10PdTi-MW. En la misma, se pueden identificar el plano (101) del cristal de anatasa, a partir de la distancia interplanar de 0,35 nm. Además, se estimó un espaciamiento de 0,26 nm, que se asigna al plano (101) del cristal de PdO (Zhou *et al.*, 2014). Por medio de esto se evidencia la presencia de PdO en 0.10PdTi-MW. No se observó un cambio en la distancia interplanar correspondiente a los cristales de TiO_2 en el material, sugiriendo que los iones de Pd no entraron en la red de TiO_2 en modo intersticial o sustitutivo (Yan *et al.*, 2017).

La presencia de Pd en 0.10PdTi-MW, también se confirmó por medio del análisis EDX, ver Figura 3.50. Los puntos brillantes observados en la Figura 3.49. pueden asignarse a partículas PdO, para las que se estimó un tamaño de 0,87 ± 0,12 nm.

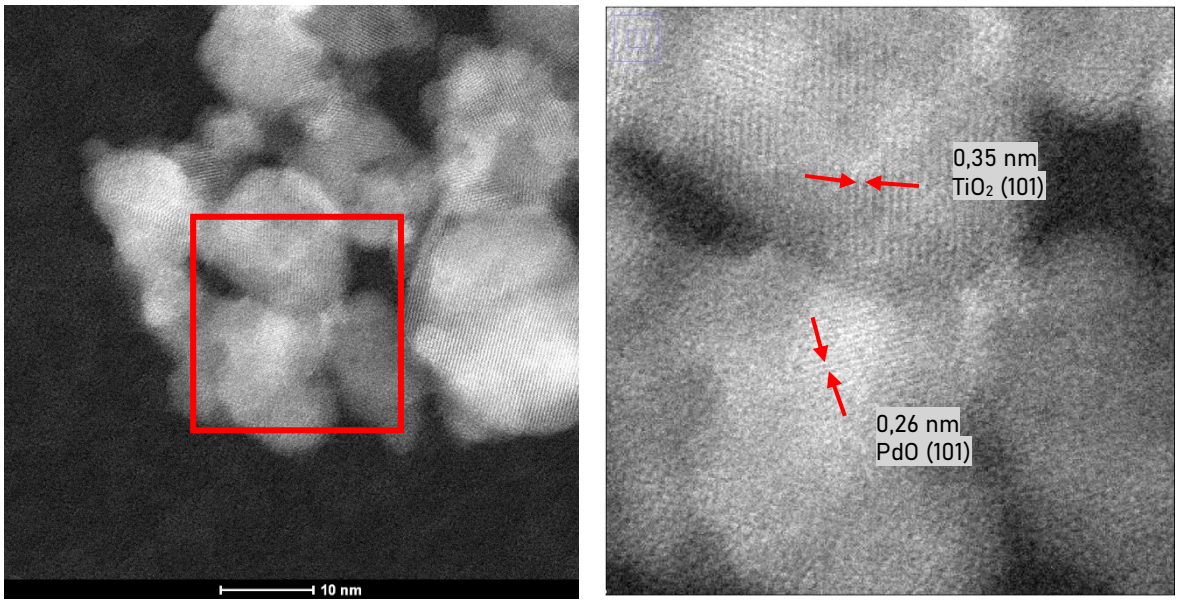


Figura 3.49. Imágenes STEM-HAADF del material 0.10PdTi-MW, con la ampliación del recuadro rojo a la derecha.

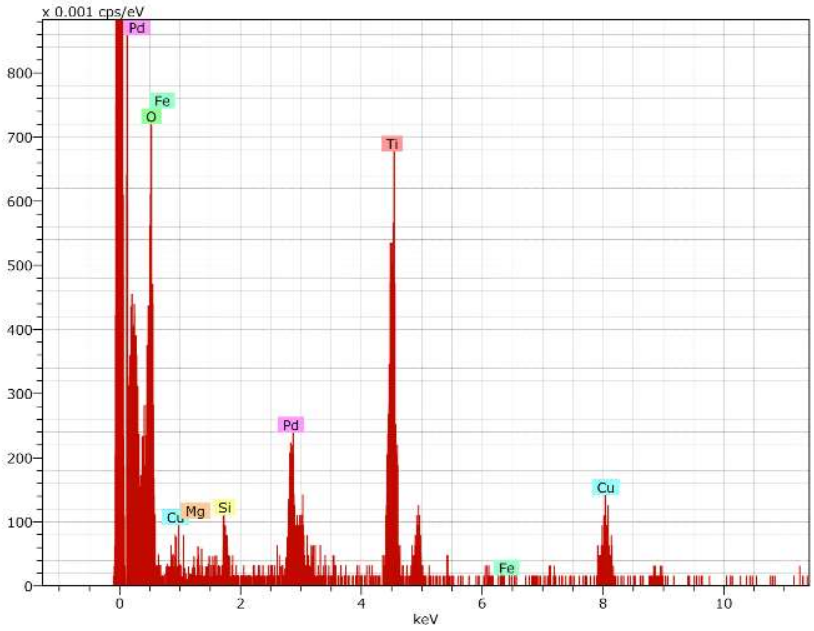


Figura 3.50. Espectro EDX de la muestra 0.10PdTi-MW.

A partir de las caracterizaciones que se presentaron, y teniendo en cuenta lo descripto en la Introducción acerca de la modificación de TiO_2 con Pd (ver apartado 1.4.2.). Para el material sintetizado, 0.10PdTi-MW, se observó la presencia de PdO con lo cual, se propició una mayor absorción en el rango de luz visible, así como se podría esperar una reducción en la recombinación del par electrón-hueco (Zhou *et al.*, 2014; Veziroglu *et al.*, 2020). A su vez, presentó una mayor superficie específica que para Ti-

MW, y ambos con respecto a Ti (88 m^2 g^{-1}). Por lo tanto, 0.10PdTi-MW podría presentar mejoras en su desempeño para la fotocatálisis.

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada para la degradación de fenol ($[fenol]_0$=50 µM) en suspensiones acuosas (1 g L^{-1}). Los ensayos se realizaron durante 2 h con irradiación de lámparas UV, ver evolución de la concentración de fenol en el tiempo en la Figura 3.51. Además, se realizó el ensayo de adsorción de fenol (en oscuridad) para los materiales, se obtuvo un 9 ± 3 %.

Se observa que ambos materiales se comportan de manera similar, alcanzando la degradación total a las 1,5 h de reacción. Cabe destacar que se puede ver la mejora del material modificado con Pd, que a las 0,5 h de irradiación alcanza un 73 ± 3 % de degradación, en comparación al 30 ± 3 % de Ti-MW.

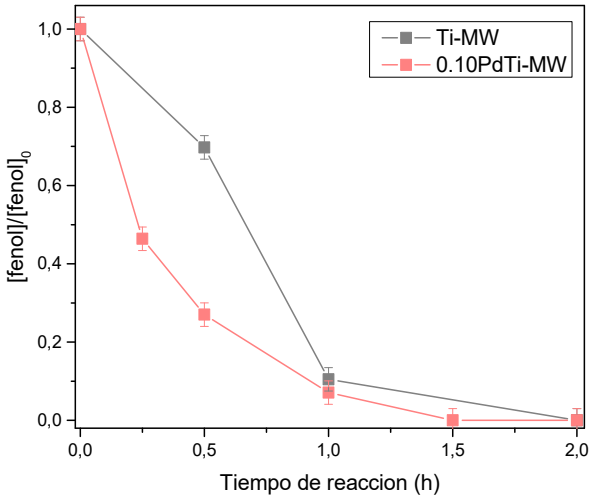


Figura 3.51. Concentración normalizada del contaminante en función del tiempo, para la irradiación con lámparas UV, durante 2 h. $[fenol]_0$=50 µM.

Adicionalmente, se estudió la degradación de fenol ($[fenol]_0$=50 µM), irradiando con lámparas Vis durante 5 h, en el reactor Rayonet. Se presentan los resultados obtenidos en la Figura 3.52.

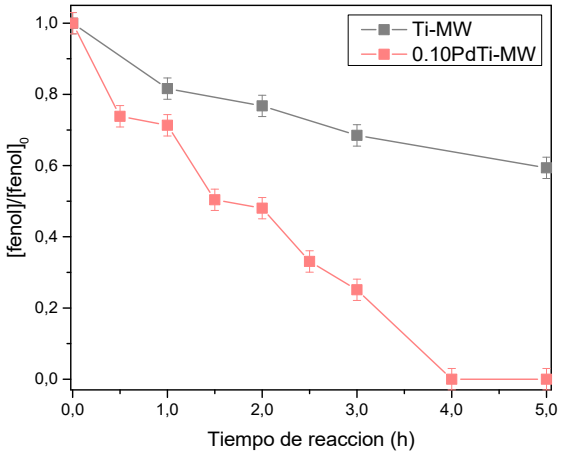


Figura 3.52. Concentración normalizada del contaminante en función del tiempo, para la irradiación con lámparas Vis durante 5 h. [fenol]$_0$=50 µM.

La máxima degradación de fenol, utilizando lámparas Vis, se observó para el material 0.10PdTi-MW, que alcanza el 100 ± 3 % a las 4 h, mientras que con Ti-MW se obtuvo un 36 ± 3 %.

En la Figura 3.53. se comparan los resultados obtenidos en la degradación de fenol, utilizando los materiales sintetizados con la asistencia de microondas, Síntesis B (Ti-MW y 0.10PdTi-MW), con respecto a Ti, con irradiación de luz UV y Vis en el reactor Rayonet, durante 0,5 y 5 h, respectivamente.

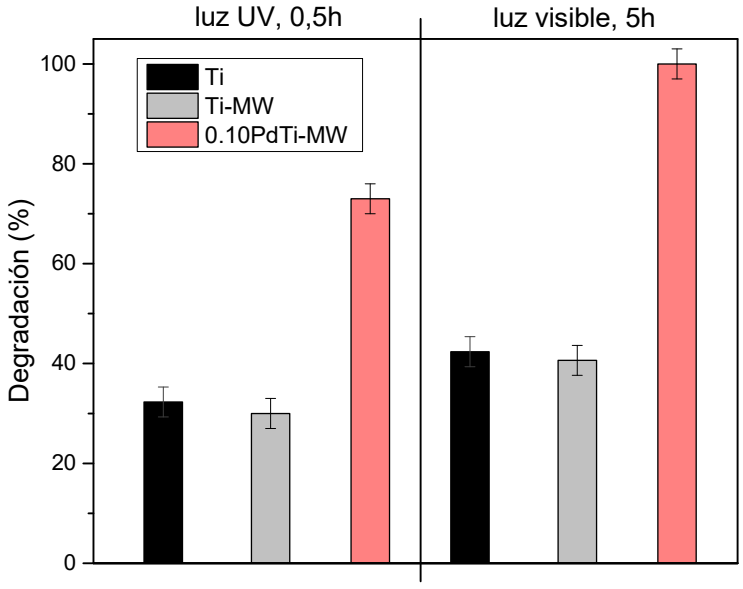


Figura 3.53. Efecto en la modificación de síntesis de materiales de TiO_2 con el agregado de iones Pd(2+) para la degradación de fenol, con irradiación de lámparas UV o Vis durante 0,5 h o 5 h, respectivamente. [fenol]$_0$=50 µM.

El uso de lámparas UV o Vis tiene un comportamiento similar en todos los materiales, requiriendo un mayor tiempo de irradiación para alcanzar una mayor degradación. Ti y Ti-MW presentan una actividad fotocatalítica similar.

Los mejores resultados se obtuvieron para los materiales que contienen Pd, y en particular para 0.10PdTi-MW.

La mejora alcanzada por el agregado de Pd a la muestra de TiO_2 en la fotodegradación con uso de luz Vis, podría asignarse a la formación de PdO, que como se analizó previamente, aumenta la absorción de 0.10PdTi-MW en el rango de 450 a 600 nm (Yan *et al.*, 2020). Al no contar con la información de los estados de oxidación superficiales presentes en 0.10PdTi-MW, no se puede descartar la existencia de otras especies de Pd, que podrían justificar su mayor actividad con respecto a 0.10PdTi.

3.1.6. Efecto del agregado de óxido de grafeno (Síntesis C)

En esta sección se analizará un material de TiO_2 con el agregado de Pd (0,10% at.) y óxido de grafeno (GO), realizado a partir de la *Síntesis C,* denominado como 0.10PdTiGO. Los detalles se encuentran en la sección 2.2.5.

En la Figura 3.54. se presenta el difractograma correspondiente a 0.10PdTiGO, con la referencia de Ti. Se puede observar la presencia de picos de difracción en las posiciones de la fase cristalina anatasa, sin modificaciones con respecto a Ti.

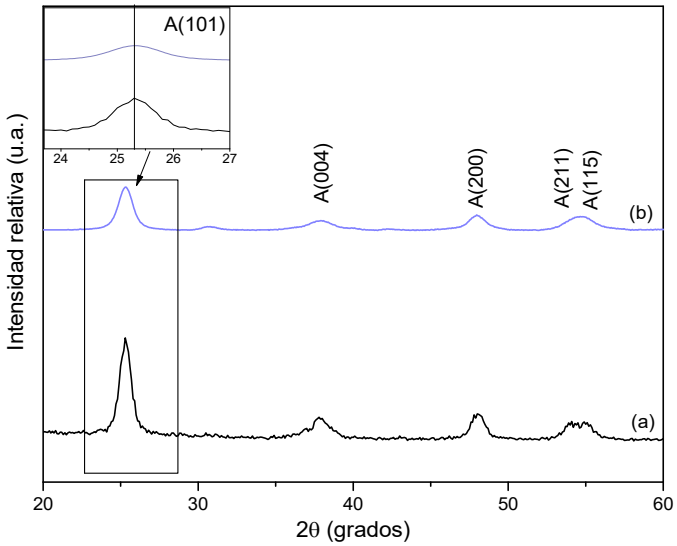


Figura 3.54. Difractogramas correspondientes a los materiales (a) Ti y (b) 0.10PdTiGO.

Por medio de la ecuación de Scherrer, se obtuvo el valor para el tamaño de cristal de anatasa (ver Tabla 3.55). Como puede observarse hay una disminución con respecto de Ti.

Tabla 3.55. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los materiales sintetizados.

Material	*Tamaño de cristal – Anatasa (nm)*	*S_{BET} (m^2 g^{-1})*	*Vp (cm^3 g^{-1})*	*Dp (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti	10,01	88	0,12	4,4	3,03
0.10PdTiGO	7,68	97	0,13	4,0	2,97

Se evaluaron las propiedades texturales del material a partir de la isoterma de adsorción – desorción de N_2, se presenta en la Figura 3.56. La isoterma se puede clasificar según la IUPAC como Tipo IV, el ciclo de histéresis indica que trata de sólidos mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015b).

Los parámetros estimados de S_{BET}, V_P y D_P se presentan en la Tabla 3.55. Para 0.10PdTiGO se observa un aumento de la S_{BET} con respecto a Ti.

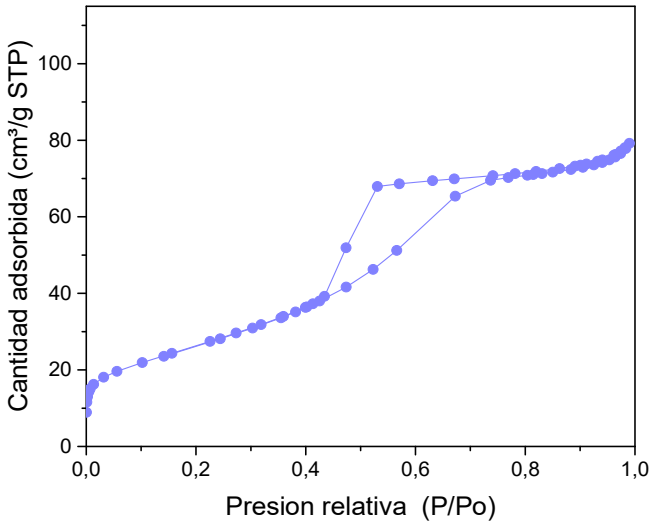


Figura 3.56. Isoterma de adsorción y desorción de N_2 de 0.10PdTiGO.

La distribución de tamaño de poro según el modelo de BJH usando la rama de desorción de N_2 se presenta en la Figura 3.57. Se observa una distribución unimodal.

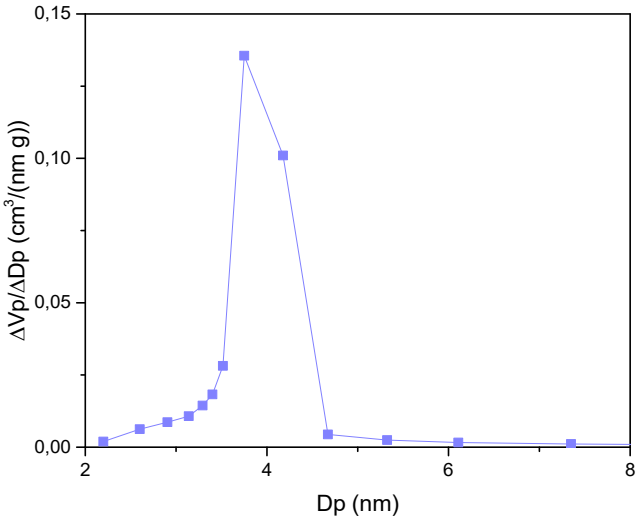


Figura 3.57. Distribución del tamaño de poro de 0.10PdTiGO.

La Figura 3.58. muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para 0.10PdTiGO y Ti, como referencia. Se evidenció un incremento en la absorción a partir de los 400 nm, para el material que contiene rGO. En la Figura 3.58, se presentan los gráficos de Tauc para los materiales en estudio. En la Tabla 3.55, se muestra el valor de E_{BG} estimado. A diferencia de lo observado para 0.10PdTi, en 0.10PdTiGO, no se identifica la banda correspondiente a PdO entre 450 y 600 nm (Wu *et al.*, 2009; Huang, Pan and Chang, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Banerjee, Hamnabard and Joo, 2016; Shi *et al.*, 2016; Keihan *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2020).

Como fue descripto en 1.4.2, se podría sugerir que la mayor absorción observada para 0.10PdTiGO, en toda la región visible (desde los 400 nm), ocurre debido a enlaces entre las partículas de TiO_2 y rGO (Zhou *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2016; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019). A su vez, para este material, no se puede descartar el aporte que podría deberse a los iones de Pd presentes en material.

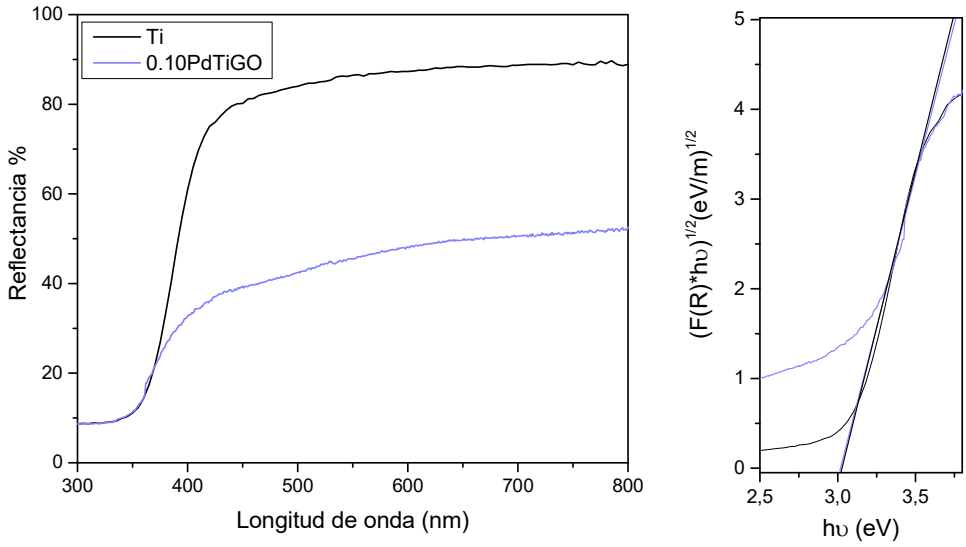


Figura 3.58. Espectros DRS y determinación por medio del gráfico de Tauc de la energía de band gap para 0.10PdTiGO y Ti, como referencia.

En la Figura 3.59. se muestran las imágenes de microscopía STEM-HAADF de 0.10PdTiGO. Se midió el espaciamiento entre planos cristalinos de 0,35 nm, propio de las partículas TiO_2 anatasa (101) (Zhou *et al.*, 2014), ver Figura 3.58.b1. No se pudieron identificar planos cristalinos que se correspondan con partículas de PdO.

Debido al contraste, se observa la presencia de puntos negros dispersos por todo el material, que indicarían elementos de un mayor número atómico que el correspondiente al de Ti (Pennycook and Nellist, 2011).

En el material se observa una capa fina y brillante alrededor de las partículas que, tal como fue descripto para los materiales sintetizados con Tween80, se podría deber a la formación de una capa de carbono, en este caso, proveniente de la síntesis con óxido de grafeno. La formación de estas capas al utilizar GO como fuente de C, ha sido reportada en varios estudios (Zhou *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2013; Mai *et al.*, 2015).

0.10PdTiGO presenta una capa de carbono de un espesor promedio de 1,8 ± 0,5 nm, indicada en la ampliación, Figura 3.59.a1.

En trabajos previos se ha evidenciado, por medio de esta técnica, que las láminas de GO proporcionaron un buen sustrato, que resulta en la estabilización de las partículas de TiO_2 y evita su aglomeración (Liu *et al.*, 2013; Mai *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016). Esto se puede observar para 0.10PdTiGO en la Figura 3.59.a1, en la que se puede distinguir el perfil de las partículas de TiO_2, lo que indicaría la baja agregación de estas.

Por medio del análisis EDX, que se presenta en la Figura 3.60., realizado en las zonas indicadas como c1, c2 y c3 de la Figura 3.59.c, fueron identificados los elementos Pd, Ti, C y O, como componentes de la muestra sintetizada, considerando Cu y Si como componentes de la grilla soporte en la cual se depositó la muestra para el análisis.

A partir de este análisis, se podría indicar que los puntos de color negro, que como se describió previamente indican un mayor número atómico al Ti, se corresponden con partículas de Pd, ver Figura 3.59. En las Figuras 3.59.b y c, se observa que algunas partículas se encuentran uniformemente distribuidas, de un tamaño de entre 0,75 ± 0,17 nm, y algunas formaciones podrían atribuirse a agregados, que alcanzan los 12 nm, ver Figura 3.59.c.

Si bien, la posibilidad de la existencia de Pd(0) en el material es baja, porque el medio no es reductor. No se puede descartar la presencia de Pd(4+) o Pd(0) en estas partículas, ya que no contamos con un análisis superficial, que nos aportaría información sobre el estado de oxidación de Pd superficial presente en 0.10PdTiGO.

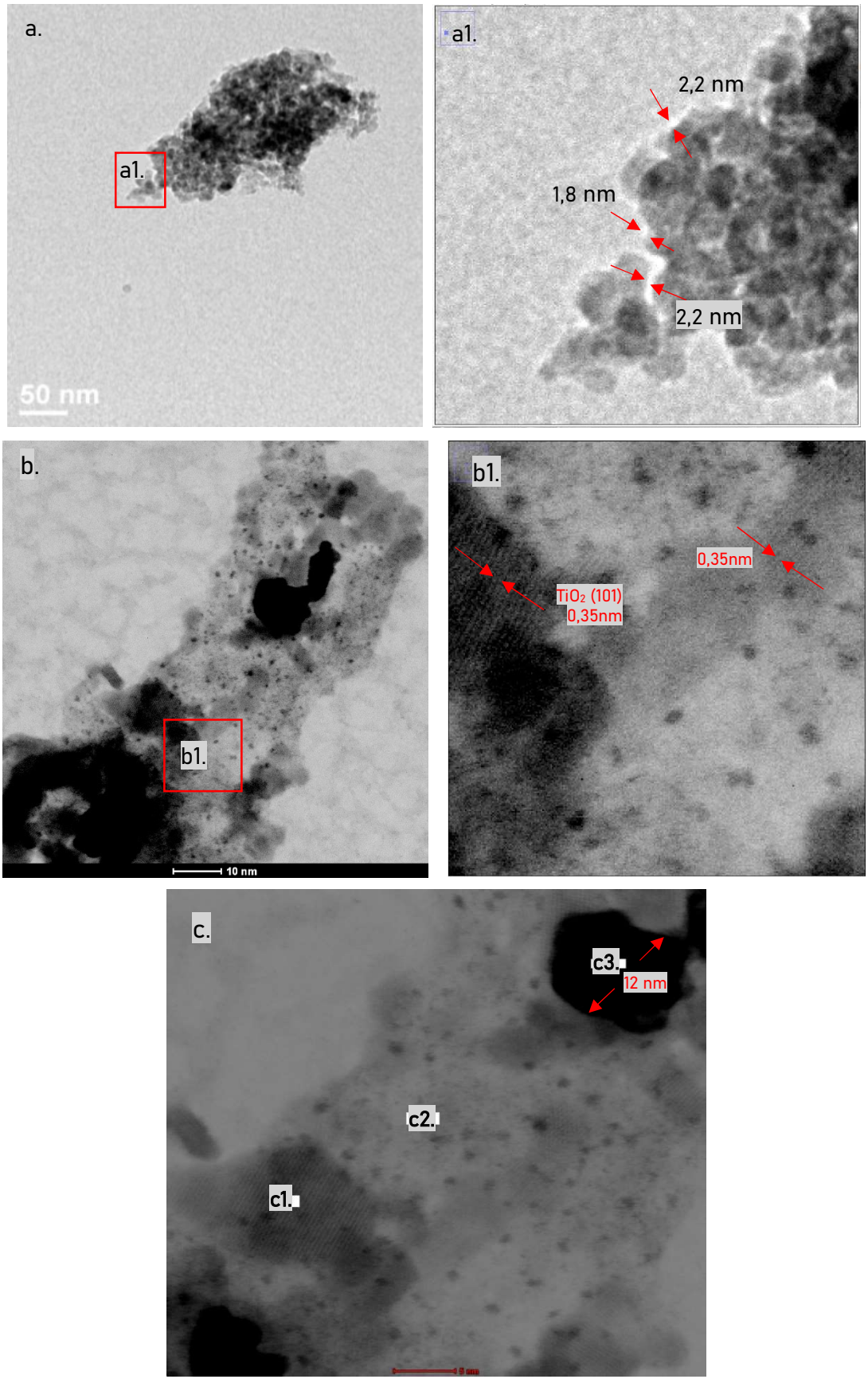
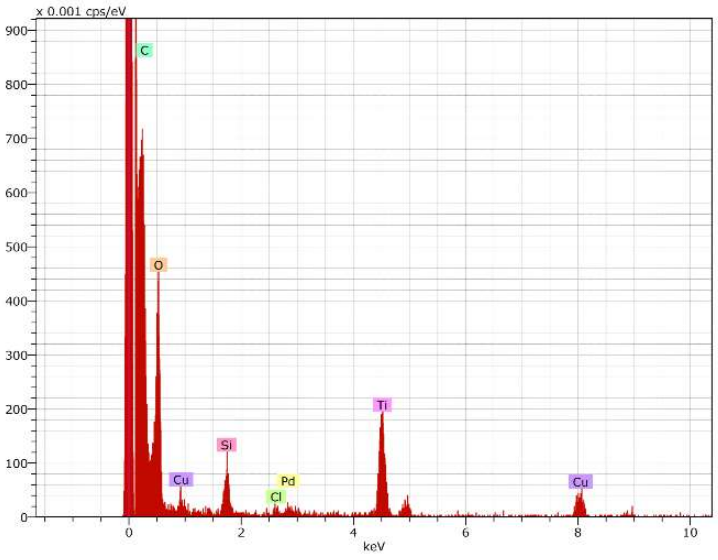
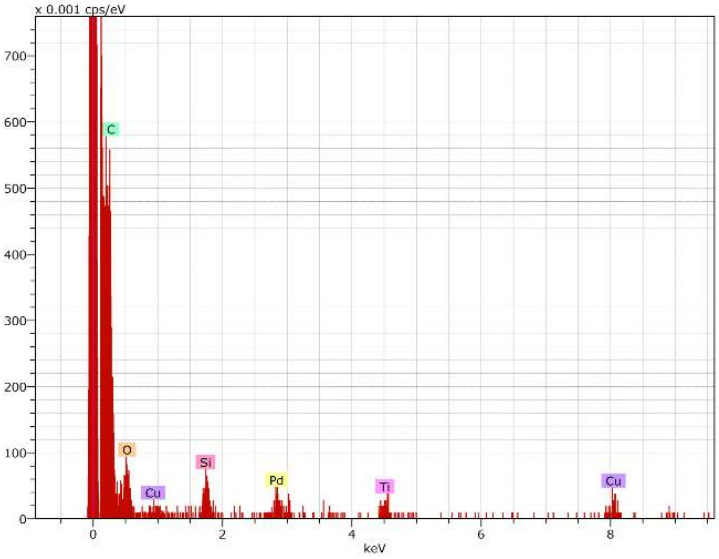


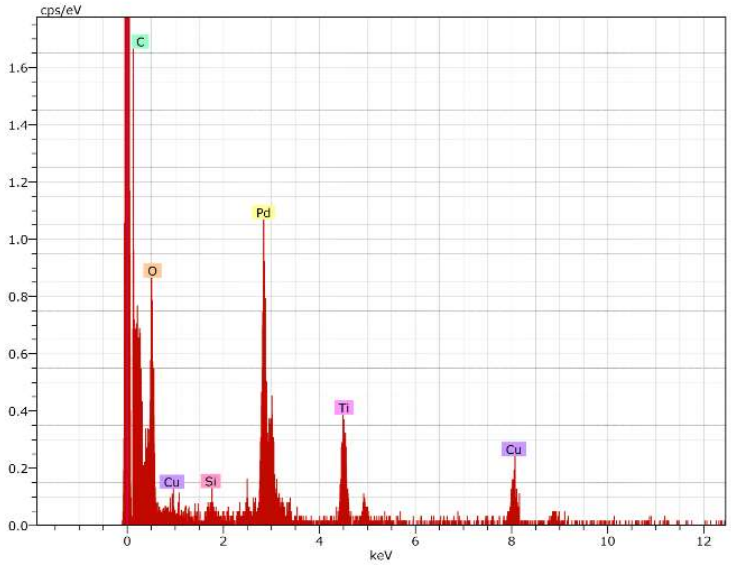
Figura 3.59. Imágenes STEM-HAADF de 0.10PdTiGO, con determinación de espesor de capa de C (a-a1) y espaciamiento de planos cristalinos (b-b1). En la imagen c, se indican los sitios (c1, c2 y c3), donde se realizó el análisis EDX (ver Figura 3.60).



(c1)



(c2)



(c3)

Figura 3.60. Espectro EDX de las zonas c1, c2 y c3 indicadas en la Figura 3.58.c, de 0.10PdTiGO.

Para el material sintetizado, 0.10PdTiGO, se observó la presencia de iones de Pd y de una capa de C con lo cual, propiciando una mayor absorción en el rango de luz visible, y una reducción en la recombinación del par electrón-hueco (Zhou *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2016; Kusiak-Nejman and Morawski, 2019). Por lo tanto, 0.10PdTiGO podría presentar una buena actividad fotocatalítica.

El material 0.10PdTiGO se evaluó para la degradación de fenol en el reactor Rayonet con luz UV, durante 3 h. El ensayo de adsorción en oscuridad resultó en un 1 ± 3 %. En la Figura 3.61. se muestran los resultados fotocatalíticos del ensayo, con Ti como referencia.

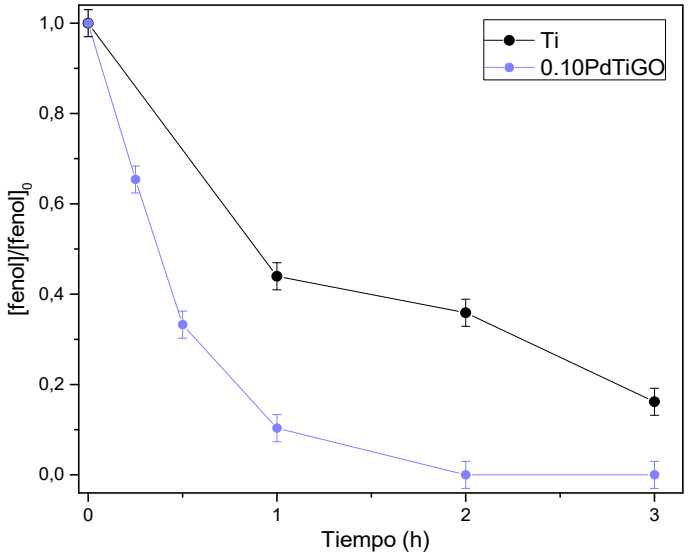


Figura 3.61. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo, utilizando 0.10PdTiGO con la irradiación con lámparas UV, durante 3 h. [fenol]$_0$=50 µM.

0.10PdTiGO alcanzó el 100 ± 3 % de degradación de fenol con el uso de lámparas UV, a las 2 h de irradiación. A su vez, se evaluó para la degradación de fenol con lámparas Vis, durante 5 h, en el mismo reactor. En la Figura 3.62. se exhiben los resultados del ensayo, con Ti como referencia. Para 0.10PdTiGO se obtuvo un 82 ± 3 % con el uso de lámparas visibles.

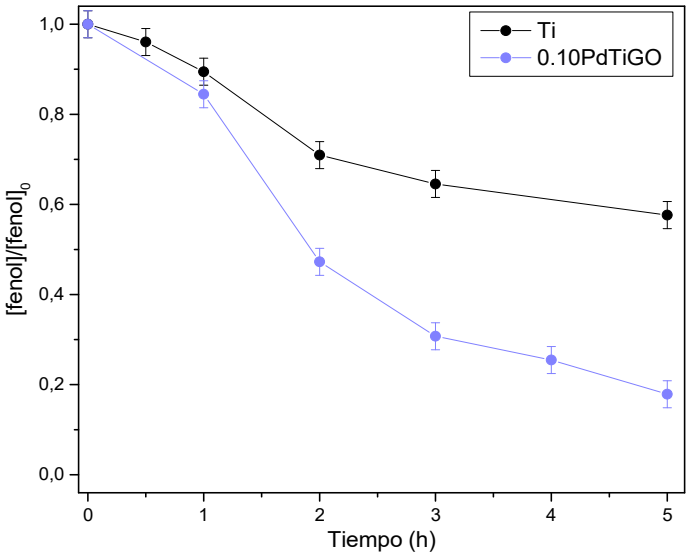


Figura 3.62. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo, utilizando 0.10PdTiGO con la irradiación con lámparas Vis, durante 5 h. $[fenol]_0$=50 µM.

La Figura 3.63. presenta el porcentaje de degradación de fenol a las 0,5 h y 5 h con lámparas UV y Vis respectivamente.

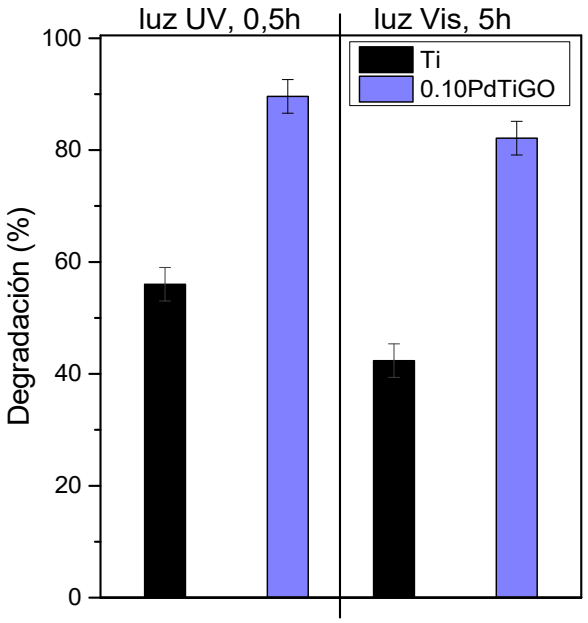


Figura 3.63. Efecto en la modificación de síntesis de materiales de TiO_2 con el agregado de iones Pd(2+) para la degradación de fenol, con irradiación de lámparas UV o Vis durante 0,5 h o 5 h, respectivamente. $[fenol]_0$=50 µM.

Se obtienen los mejores resultados para 0.10PdTiGO con el uso de lámparas UV o visible, con respecto a Ti. Es destacable que se alcanza un 89 ± 3% con el uso de luz UV, después de 0,5 h de irradiación. La mejora en la actividad fotocatalítica para 0.10PdTiGO

se podría relacionar, como se describió previamente (ver 1.4.2.), con la disminución en la recombinación del par e^--h^+ de TiO_2, debido a los enlaces TiO_2/GO de la red (Kusiak-Nejman and Morawski, 2019).

A su vez, en el ensayo con luz visible, se puede ver que el efecto causado por el aumento de absorción en el rango de 400 a 800 nm, por el agregado de GO en la síntesis, promueve la fotoactividad en esta zona del espectro.

3.2. Aplicación de materiales

3.2.1. Efecto de la radiación utilizada

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada para la degradación de fenol ($[fenol]_0$=50 µM) con un simulador solar (Solar Box), ver especificaciones en el apartado 2.4.2. En la Figura 3.64. se exhiben los resultados fotocatalíticos de los ensayos, con los materiales que contienen Pd en un 0,10% at.: 0.10PdTi, 0.10PdTiTw, 0.10PdTi-MW y 0.10PdTiGO, con Ti (como referencia).

El ensayo de fotólisis de fenol utilizando Solar Box resultó en un 1 ± 3% de degradación.

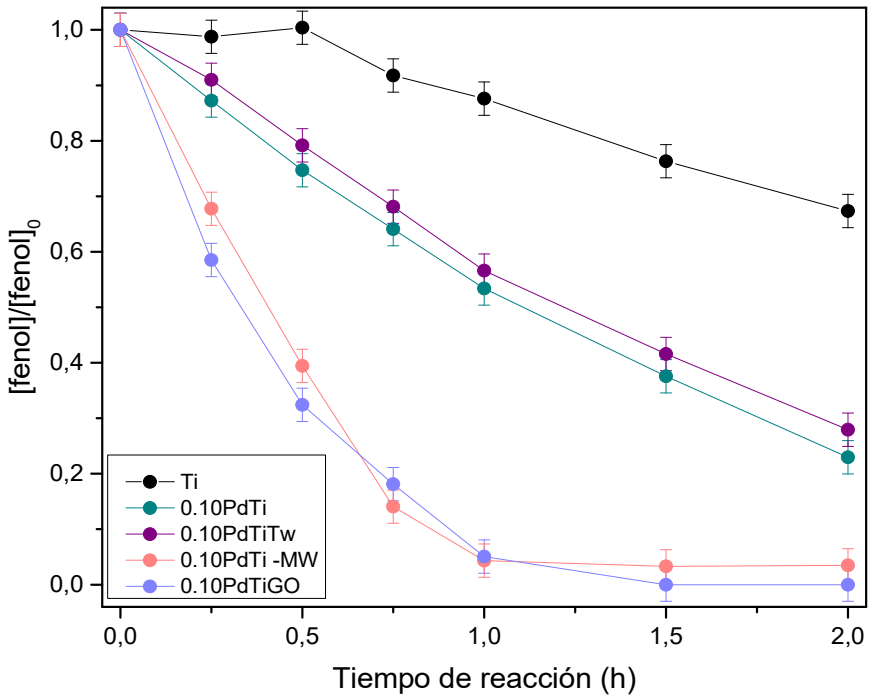


Figura 3.64. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo con Solar Box, durante 2 h de irradiación. $[fenol]_0$= 50 µM, 1 g L^{-1} de catalizador.

Los mejores resultados se obtuvieron para 0.10PdTi-MW y 0.10PdTiGO, con un porcentaje de degradación de fenol de 96 ± 3% y 100 ± 3%, respectivamente, presentando una cinética de pseudo primer orden. Las constantes de velocidad aparente (k_{AP}), se estimaron en (7,7 ± 0,5) 10^{-4} s^{-1} y (7,4 ± 0,5) 10^{-4} s^{-1}, para 0.10PdTi-MW y 0.10PdTiGO, respectivamente.

Se observó que el comportamiento de los materiales 0.10PdTi y 0.10PdTiTw es similar con el uso de luz solar simulada. El material no dopado, Ti, presentó el menor valor de degradación, con un 33 ± 3%.

Adicionalmente, los materiales se probaron para la degradación de fenol con una lámpara LED, ver especificaciones en el apartado 2.4.3. En la Figura 3.65. se exhiben los resultados fotocatalíticos de los ensayos.

El ensayo de fotólisis de fenol resultó en un 2 ± 3% de degradación.

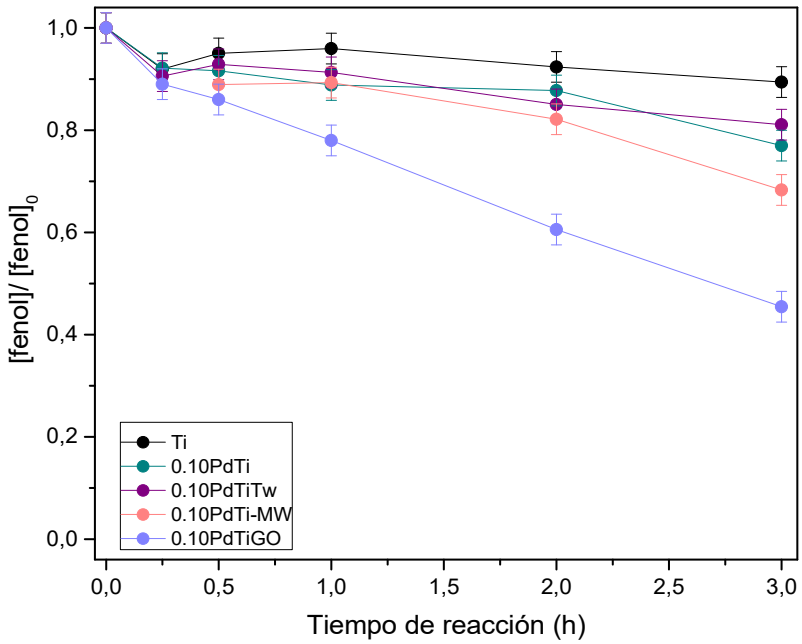


Figura 3.65. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo con LED, durante 3 h de irradiación. $[fenol]_0$= 50 µM, 1 g L^{-1} de catalizador.

Como en los ensayos anteriores, Ti presento la actividad fotocatalítica más baja, 11 ± 3% de degradación de fenol, mientras que 0.10PdTiGO presentó el mayor porcentaje alcanzando un 55 ± 3%, con el uso de lámpara LED durante 3 h.

La Figura 3.66. presenta el porcentaje de degradación de fenol luego de 1 h de irradiación con Solar Box y LED.

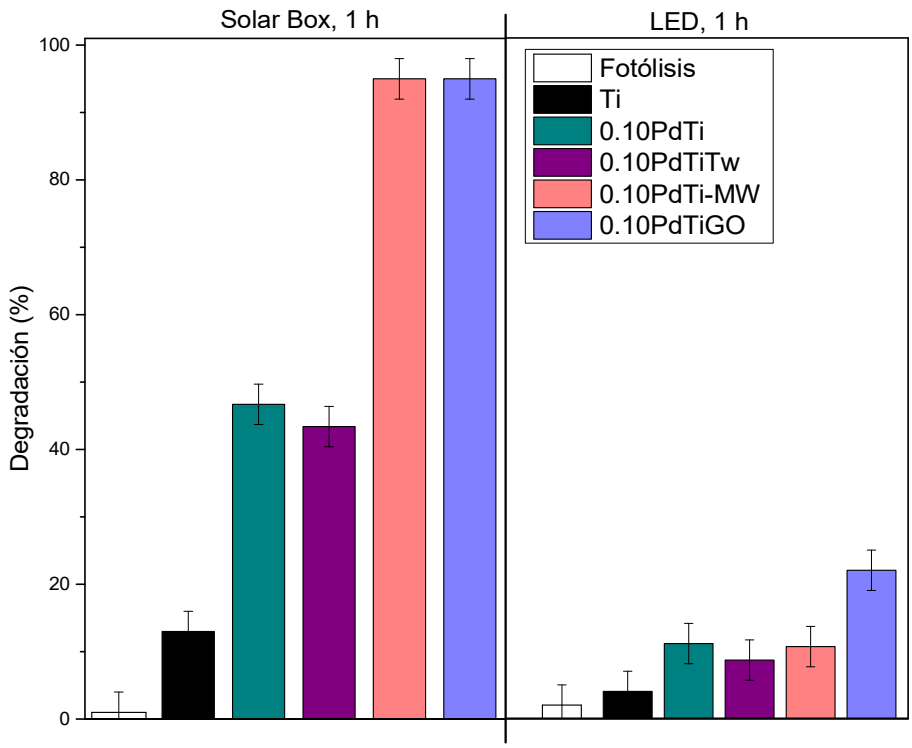


Figura 3.66. Porcentaje de degradación de fenol, con irradiación en Solar Box y LED, durante 1 h. $[fenol]_0$= 50 µM, 1 g L^{-1} de catalizador.

Para ambas condiciones de irradiación, 0.10PdTiGO mostró el mejor desempeño, 95 ± 3% y 22 ± 3%, con el uso de Solar Box y LED, respectivamente durante 1 h. Si bien, para 0.10PdTi, 0.10PdTiTw y 0.10PdTi-MW, se obtuvieron resultados más bajos, se destaca que la modificación de TiO_2 con iones de Pd favoreció a la degradación fotocatalítica de fenol bajo la utilización de diferentes fuentes de luz, en comparación con Ti.

La presencia de iones de Pd en los materiales de TiO_2 conllevó al aumento de absorción en el rango de luz visible. Para 0.10PdTi, 0.10PdTiTw y 0.10PdTi-MW se debió a la existencia PdO, la formación de la heterounión TiO_2/PdO que provocó la reducción en la tasa de recombinación de e^- - h^+ (Zhou *et al.*, 2014). Para 0.10PdTiGO, la presencia de rGO generó un aumento en la absorción en el rango de luz visible (de 400 a 800 nm), lo que explica su mayor actividad fotocatalítica con la utilización de la lámpara LED.

3.2.2. Degradación de Eritromicina (Eri)

Los materiales con un 0,10% at. de Pd, fueron evaluados para la degradación de Eri ($[Eri]_0$= 13,65 µM) con el reactor Solar Box, durante 3 h. Se utilizó Ti como referencia. La Figura 3.67. muestra la concentración normalizada de Eri en función del tiempo de irradiación. Además, se realizó un ensayo para determinar la fotólisis de Eri, sin catalizador, obteniendo un 1 ± 3% de degradación.

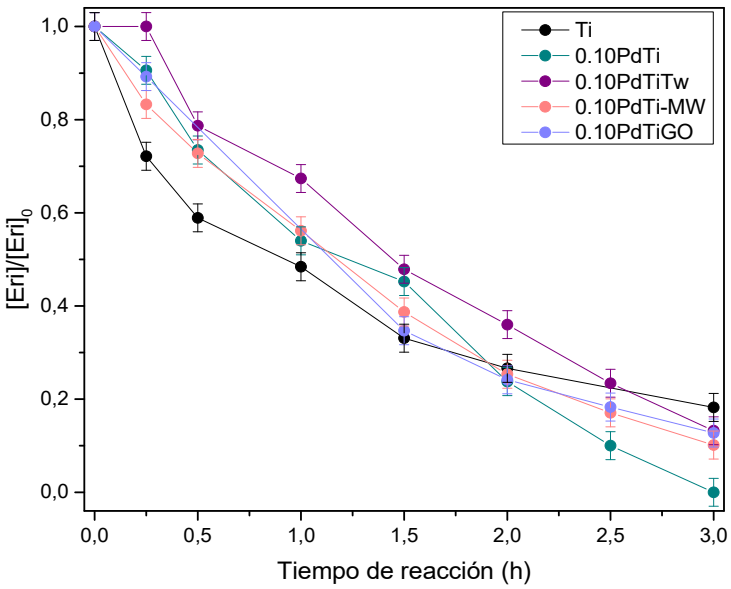


Figura 3.67 Concentración normalizada de Eri en función del tiempo, durante 3 h de irradiación en Solar Box. $[Eri]_0$= 13,65 µM, 1 g L^{-1} de catalizador.

Se pudo observar que, utilizando el simulador solar, todos los materiales presentan un comportamiento similar para la degradación de Eri. Se obtuvo el mejor resultado para 0.10PdTi, con 100 ± 3 %, a las 3 h de irradiación, le siguen los materiales 0.10PdTi-MW, 0.10PdTiGO y 0.10PdTiTw con 89 ± 3%, 87 ± 3% y 86 ± 3%, respectivamente. Mientras que, el valor más bajo de degradación de fenol se alcanzó con Ti, 80 ± 3%, a las 3 h de irradiación. Es decir, en todos los casos se observa una buena fotoactividad que no se relaciona con las características de los materiales utilizados.

Chen y col. utilizaron un catalizador basado en TiO_2 para estudiar la degradación de Eri utilizando luz visible. Observaron una muy baja adsorción de Eri sobre el material, debido al tamaño y estructura del compuesto. Sin embargo, informaron que los productos de degradación se adsorben en la superficie del catalizador ocupando los sitios activos y reduciendo su actividad (Y. Chen *et al.*, 2020). Un comportamiento similar

fue observado por Albornoz para la fotodegradación de Eri utilizando un catalizador de TiO_2/SnO_2 con luz UV (Y. Chen *et al.*, 2020; Albornoz *et al.*, 2021).

En nuestros ensayos se pudieron observar por medio de UPLC-MS la formación de subproductos de la degradación de Eri de m/z: 750, 716 y 192. Estos subproductos coinciden con los informados por Voigt y colaboradores en el estudio de la fotodegradación de Eri (Voigt and Jaeger, 2017b).

La naturaleza química de la Eri y su interacción con la superficie de los fotocatalizadores podrían explicar el comportamiento observado en nuestros ensayos. Su degradación es compleja, ocurre en varias etapas, ya que se trata de una molécula de gran tamaño, y estaría limitada porque los subproductos de degradación compiten por los sitios activos sobre la superficie del catalizador.

3.2.3. Selectividad: Degradación de fenol en presencia de ácido húmico.

- *Irradiación con diferentes fuentes de luz*

Se evaluó la actividad fotocatalítica para la degradación fenol en presencia de AHA, con motivo de analizar su efecto en la mezcla de reacción. Se utilizaron los materiales Ti, TiTw, 0.10PdTi y 0.10PdTiTw, en una concentración de 1 g L^{-1}. En la Figura 3.69. se muestra la evolución de la concentración normalizada de fenol durante 3 h de irradiación con lámparas UV. Adicionalmente, se muestran los resultados del ensayo control de fotólisis de la mezcla de fenol y AHA.

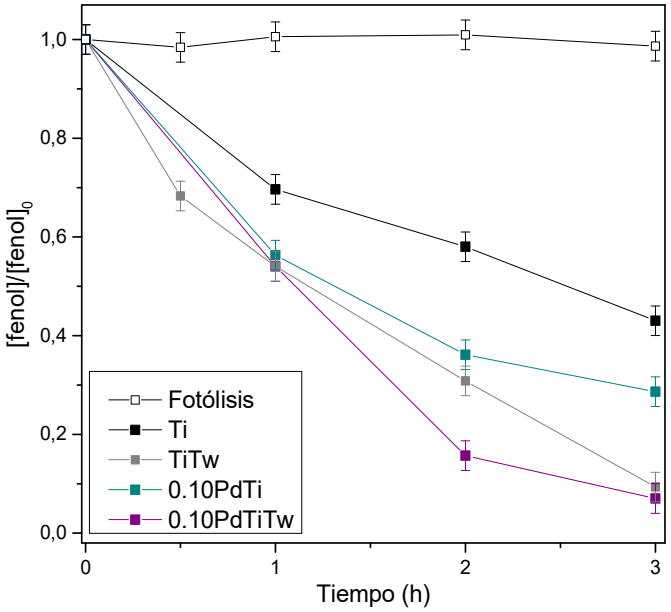


Figura 3.69. Evolución de la concentración de fenol en el tiempo, con irradiación de lámparas UV. Con una concentración de catalizador de 1 g L^{-1} (excepto fotólisis). $[fenol]_0$= 50 µM, $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}.

Se observaron los mejores resultados para TiTw y 0.10PdTiTw, de 90 ± 3% y 93 ± 3%, respectivamente, después de 3 h de irradiación. Los materiales sin Tween80, Ti y 0.10PdTi, mostraron porcentajes más bajos de degradación de fenol, un 56 ± 3% y 71 ± 3%, respectivamente. En particular, para 0.10PdTi, se evidenció una disminución en la actividad fotocatalítica al contrastar este resultado con el del ensayo sin AHA, que resultó en un 100 ± 3% de degradación de fenol.

Lo cual demostró el efecto inhibitorio de AHA, como se observó para fotocatalizadores similares (Palacio *et al.*, 2017; Rossi *et al.*, 2021).

Como ya fue descripto en el apartado 1.4.2., el efecto inhibidor de la materia orgánica natural (MON) durante la degradación fotocatalítica de contaminantes se puede atribuir a tres puntos principales. En primer lugar, la MON presente en las matrices de agua disminuiría la disponibilidad de luz UV para el TiO_2 (efecto de "filtro UV interno"); en segundo lugar, esta puede actuar como *scavenger* de $^{\bullet}OH$ y h^+ y, en tercer lugar, podrían inhibir la degradación del contaminante objetivo mediante la adsorción competitiva en la superficie del TiO_2.

Los espectros de absorción UV-visible de AHA (20 mg L^{-1}) en agua a pH 7.0 muestran una alta absorción de luz para λ<400 nm (Carlos *et al.*, 2012), esto indica que el "filtro UV interno" sería muy relevante para los fotocatalizadores que no tienen absorción de luz por debajo de los 400 nm. Para este estudio, la fotólisis de la solución acuosa de $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}, bajo lámparas UV después de 3 h, presentó una disminución del 29 %

del contenido total de carbono, mostrando la fotodegradación de AHA como se informó en Bosio y col. (Bosio *et al.*, 2008). Los materiales con Pd podrían superar la barrera del "filtro UV interno", gracias a la amplia banda de absorción entre 450 y 600 nm.

Por otro lado, la constante de velocidad reportada para la reacción entre los radicales AHA y •OH es 1,3 10^8 MC^{-1} s^{-1} (Hwang *et al.*, 2020), donde MC es la concentración molar de carbono. El parámetro análogo para el fenol es 1,1 10^9 MC^{-1} s^{-1} (calculado a partir de la constante de velocidad para la reacción de fenol y •OH reportada por Lindsey y colaboradores: 6,6 10^9 M^{-1} s^{-1} (Lindsey and Tarr, 2000). La pequeña diferencia, sólo de un orden, indica la importancia de esta reacción en la degradación del fenol mediada por radicales •OH.

En cuanto a la adsorción de AHA sobre la superficie del fotocatalizador, bajo las condiciones estudiadas, el 20 % de la cantidad inicial de AHA se adsorbió sobre 0.10PdTi después de 3 h de contacto.

Por lo tanto, los tres aspectos de la interferencia de AHA deben ser considerados en el desempeño de los materiales sintetizados en este trabajo.

Para analizar esto, se midió el contenido de carbono total (TC) en la mezcla de reacción, con lo que se calculó el porcentaje de mineralización. En la Figura 3.70., se presentan estos resultados junto a los porcentajes de degradación de los ensayos previamente detallados.

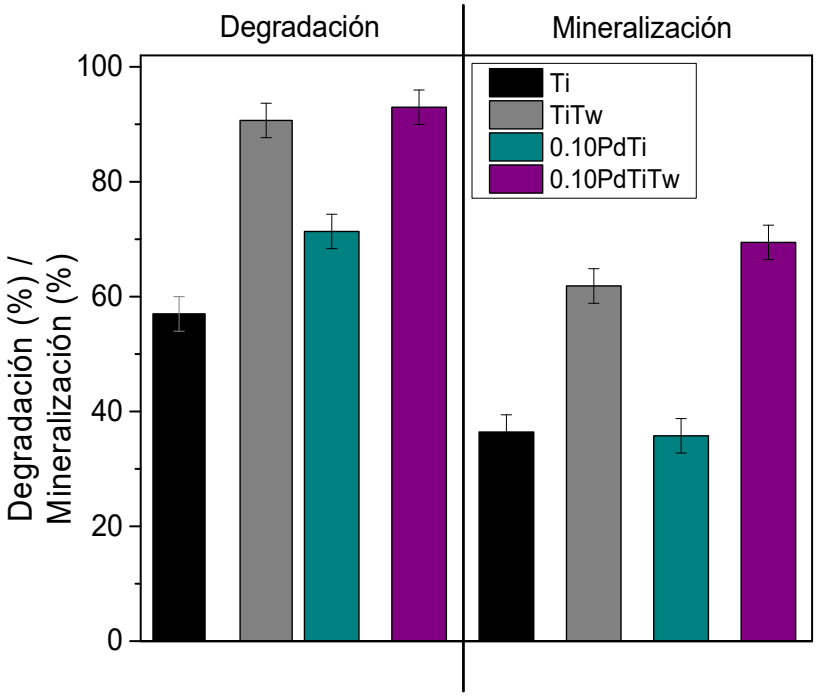


Figura 3.70. Porcentaje de degradación de fenol y el de mineralización para Ti, TiTw, 0.10PdTi y 0.10PdTiTw, con irradiación UV, durante 3 h. $[fenol]_0$= 50 µM, $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}.

Se observó que en todos los experimentos TC disminuyó, alcanzando un porcentaje de mineralización de 36 ± 3 %, 62 ± 3 %, 36 ± 3 % y 69 ± 3 %, para Ti, 0.10PdTi, TiTw y 0.10PdTiTw, respectivamente. Estos valores indicaron que el grado de mineralización de la mezcla de reacción incluía fenol, AHA y subproductos de la degradación de fenol y de AHA. Por lo tanto, los fotocatalizadores activados por la radiación UV fueron capaces de degradar fenol, así como también de destruir otros compuestos orgánicos presentes en la mezcla de reacción. Cabe destacar que el valor de mineralización de 69 ± 3 % para 0.10PdTiTw, evidenció el potencial de este material como fotocatalizador eficiente.

Considerando la posibilidad del uso de radiación solar, se realizaron pruebas con lámparas visibles. La degradación fotocatalítica de fenol en presencia de AHA se probó con TiTw o 0.10PdTiTw (Figura 3.71.). En estos ensayos, se determinó la mayor degradación para 0.10PdTiTw, 67 ± 3% (frente a 30 ± 2% con TiTw), a las 5 h de irradiación.

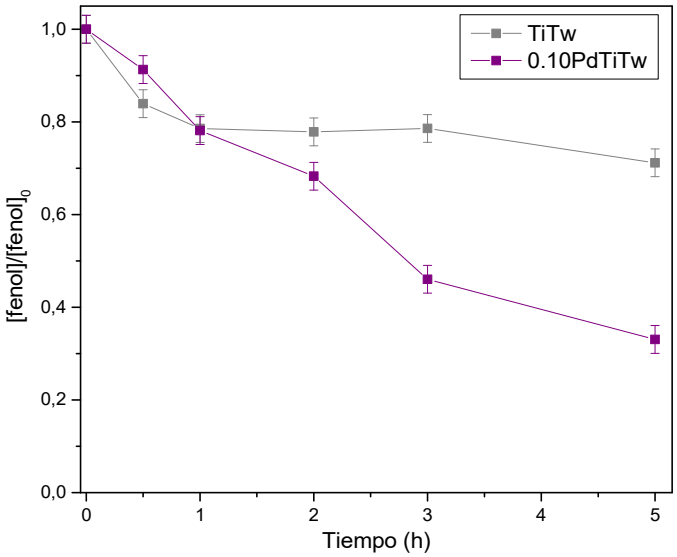


Figura 3.71. Evolución de la concentración normalizada de fenol en presencia de AHA con irradiación de lámparas Vis. Con una concentración de catalizador de 1 g L^{-1} (excepto fotólisis). $[fenol]_0$= 50 µM, $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}.

En la Figura 3.72. se presenta el porcentaje de degradación de fenol junto con el de mineralización para estos ensayos.

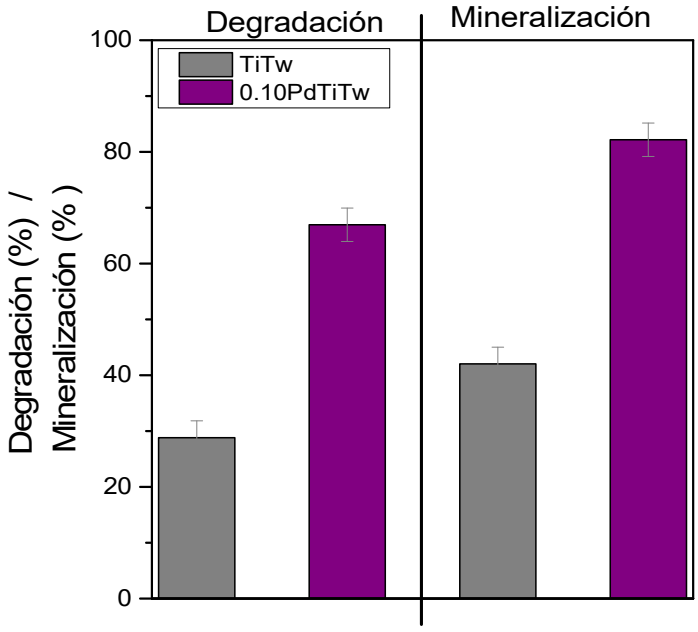


Figura 3.72. Porcentaje de degradación de fenol y el de mineralización para TiTw y 0.10PdTiTw, con irradiación Vis durante 5 h. $[fenol]_0$= 50 µM, $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}.

El mayor porcentaje de mineralización fue de 82 ± 3%, obtenido con el material 0.10PdTiTw, con lámpara visibles durante 5h.

Estos resultados indicaron que el material sintetizado usando Pd(2+) y Tween 80, 0.10PdTiTw, fue eficiente tanto bajo luz UV como visible, siendo un fotocatalizador prometedor para experimentos con irradiación solar.

- *Irradiación solar*

Los ensayos de irradiación solar, para TiTw y 0.10PdTiTw, se realizaron en condiciones similares a las descriptas previamente por Martin y col. (Martin, Villabrille and Rosso, 2015), para catalizadores similares. Se utilizó una concentración inicial de fenol de 250 µM y se adicionó AHA ($[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}) en la mezcla de reacción.

En la Figura 3.73. se presenta la evolución de la concentración de fenol en función de la irradiancia total incidente en los sistemas (HSUV + VIS + NIR, T) durante 5 h. El porcentaje de degradación del fenol con cada fotocatalizador se presenta en la Tabla 3.74. Para estos experimentos se observó una cinética de pseudo primer orden. Las constantes de velocidad aparente (k_{AP}), se estimaron a partir de la pendiente del gráfico de ln (C/C_0) versus el tiempo de reacción, ver *inset* Figura 3.73., los valores de estas se encuentran en la Tabla 3.74.

Se realizó un control para evaluar la fotólisis directa (en ausencia de catalizador) para la mezcla fenol y AHA, se muestra también en la Figura 3.73.

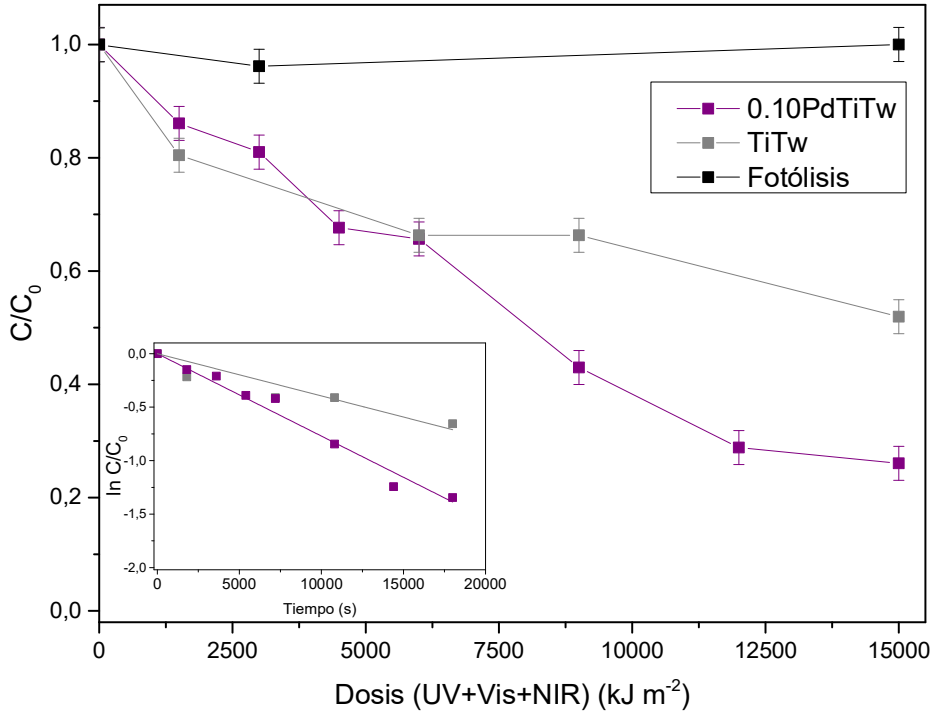


Figura 3.73. Concentración de fenol (C) en función de la irradiancia total incidente en los sistemas (HSUV + VIS + NIR, T) durante 5 h. $[fenol]_0$= 250 µM (C_0), $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}.

Tabla 3.74. Porcentaje de degradación de fenol y de mineralización de la mezcla de reacción y constante de velocidad aparente de primer orden, para el experimento de exposición solar. $[fenol]_0$= 250 µM; $[AHA]_0$= 12 mg L^{-1}; $[TC]_0$= 38 ppm_C; 1 g L^{-1} catalizador; 5h; $H^S_{UV+VIS+NIR,T}$= 15206 kJ m^{-2}.

	Degradación de fenol (%)	*Mineralización (%)*	k_{AP} (s^{-1})
Fotólisis*	0 ± 3	28 ± 3	-
TiTw	48 ± 3	63 ± 3	$(3,2 \pm 0,5)\ 10^{-5}$
0.10PdTiTw	74 ± 3	70 ± 3	$(8,0 \pm 0,5)\ 10^{-5}$

** sin catalizador.*

Con 0.10PdTiTw se alcanzó un 74 ± 3% de degradación de fenol (en presencia de AHA), resultando mejor que TiTw (48 ± 3%), esto se relaciona con la absorción en el espectro visible que presenta 0.10PdTiTw. Además, para este material se obtuvo el valor mayor de k_{AP}, lo que indica una velocidad de degradación más alta para 0.10PdTiTw.

El ensayo de control, sin catalizador, indicó que la fotólisis directa es despreciable.

La mineralización alcanzó un 28 ± 3% para el experimento control, que podría asignarse a la fotodegradación de AHA, según lo informado por Bosio y col. (Bosio *et al.*, 2008). Cabe destacar que 0.10PdTiTw presentó un 70 ± 3% de mineralización, luego de 5 h de exposición solar. Esto muestra que, la presencia de fotocatalizadores heterogéneos provoca una mejora en la mineralización, junto con la degradación del fenol.

Adicionalmente, para evaluar la posible lixiviación de metales durante la reacción, se determinó la concentración de paladio en la mezcla de reacción después del experimento solar con 0.10PdTiTw. El valor obtenido fue (2,7 ± 0,2) ppb de Pd, por debajo del límite legal local (5 ppm).

La degradación observada del fenol junto con la mineralización y, la baja lixiviación de Pd, indicaron que el uso de 0.10PdTiTw irradiado con luz solar natural es un material prometedor para la eliminación de contaminantes orgánicos, y una alternativa de tratamiento que minimiza el consumo energético y respeta el medio ambiente.

Resultados y discusión: Películas basadas en TiO_2

4. Resultados y discusión: películas basadas en TiO_2

4.1. Caracterización y fotoactividad

Se prepararon películas de TiO_2 modificado con Pd (0,10% at.), a partir del sol realizado mediante las *Síntesis A*, *A1 y A2*. Se inmovilizaron en el vidrio V1 (descripto en 2.2.6.), y se nombraron PdTi, PdTi-A1 y PdTi-A2. Además, se estudió el material Ti-A2 (sin Pd) como referencia. Al mismo tiempo se prepararon los materiales en polvo correspondientes para complementar el estudio de sus propiedades.

La topografía de las películas se analizó mediante AFM. La superficie de las películas PdTi y PdTi-A1 presentaron un perfil de rugosidad muy variable, con agregados de hasta 700 nm de altura. El material se desprendió fácilmente del soporte a lo largo de la determinación al interactuar con la punta dificultando la medida

Por otro lado, las películas Ti-A2 y PdTi-A2 presentaron partículas homogéneamente distribuidas, con algunos agregados que se evidencian con una coloración blanca o brillante, ver Figura 4.1. La rugosidad superficial media cuadrática (RMS) se estimó en 17 ± 5 nm para Ti-A2 y en 18 ± 4 nm para PdTi-A2, sin diferencias significativas entre las películas.

Se pudo evidenciar que las películas Ti-A2 y PdTi-A2 presentaron una buena adherencia sobre el soporte, sin desprendimientos de material a lo largo de la toma de imágenes.

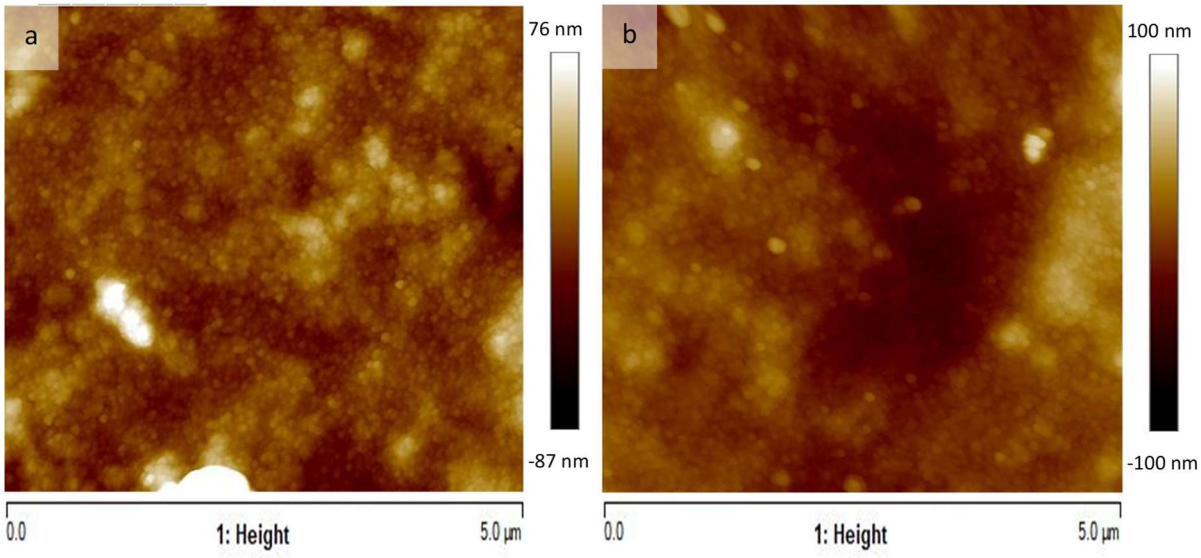


Figura 4.1. Imágenes AFM (5 µm x 5 µm) de las películas Ti-A2 (a) y PdTi-A2 (b). La escala de color a la derecha indica la altura correspondiente.

Se examinó la superficie y la sección transversal de las películas Ti-A2 y PdTi-A2 mediante microscopía SEM, algunas de las imágenes más representativas se presentan en la Figura 4.3. A partir de las imágenes obtenidas se calculó el espesor promedio de las películas, ver Tabla 4.2. La película PdTi-A2 presentó un espesor de 81 ± 8 nm, que significó una reducción de este con respecto al obtenido para Ti-A2 (210 ± 10nm).

Las imágenes de la superficie mostraron una cobertura completa y homogénea sobre el soporte (Figuras 4.3. b, e y h: 25.00KX). El diámetro y tamaño de las partículas de TiO_2 no se vio afectado por la presencia de Pd. La apariencia de los granos fue homogénea y con formas redondeadas, con tamaños menores a 20 nm (Figuras 4.3. c, f y i: 400.00KX).

No se observó desprendimiento del material (PdTi-A2) luego de su uso, lo que demuestra una buena adhesión al soporte (placas de vidrio).

Se realizó el análisis EDX en cada muestra. En la Figura 4.4. se presentan los espectros correspondientes. Se observó la presencia de paladio, para PdTi-A2, con una concentración de 0,07 ± 0,02 y 0,08 ± 0,02 at. % Pd, para película sin usar y usada, respectivamente (ver Tabla 4.3). Esto se condice con el contenido atómico nominal (0,10 at. %).

Tabla 4.2. Propiedades de las películas preparadas.

Material	*Espesor (nm)*	*Contenido de Pd (%)*
Ti-A2	210 ± 10 *(a)*	0,00 ± 0,02 *(c)*
PdTi-A2 *(1)*	81 ± 8 *(b)*	0,07 ± 0,02 *(d)*
PdTi-A2 *(2)*	90 ± 10 *(b)*	0,08 ± 0,02 *(d)*

(1) Película sin utilizar en reacción, (2) Película utilizada en degradación fotocatalítica de fenol. Se calcularon el promedio y la desviación estándar del triplicado (espesor y contenido de Pd). Para el mismo parámetro, los valores que contienen distintas letras en paréntesis presentan diferencias significativas (p<0,05).

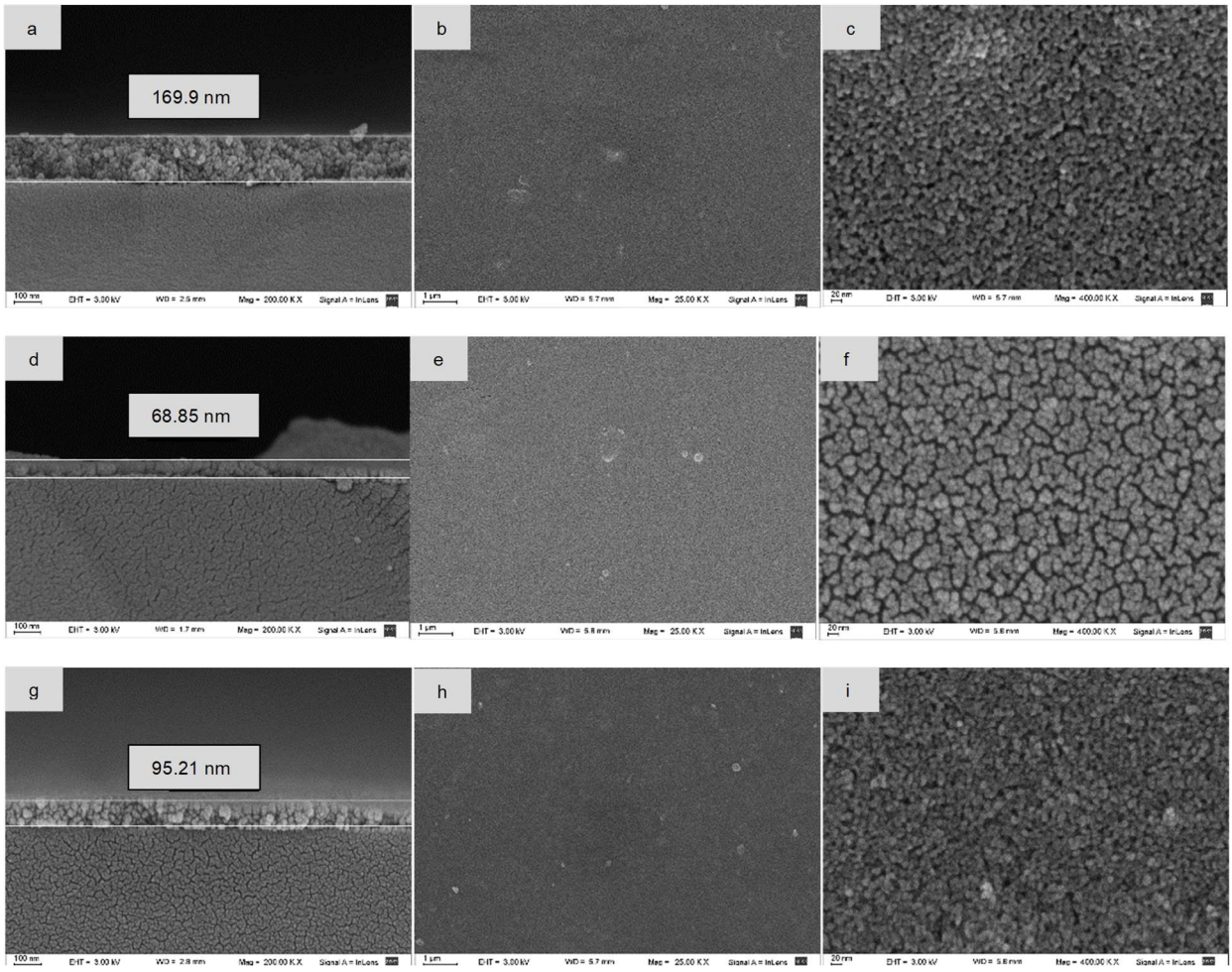


Figura 4.3. Imágenes SEM de la sección transversal y superficie de Ti-A2 (a, b, c), PdTi-A2 antes de su uso (d, e, f) y PdTi-A2 después de su uso (g, h, i)

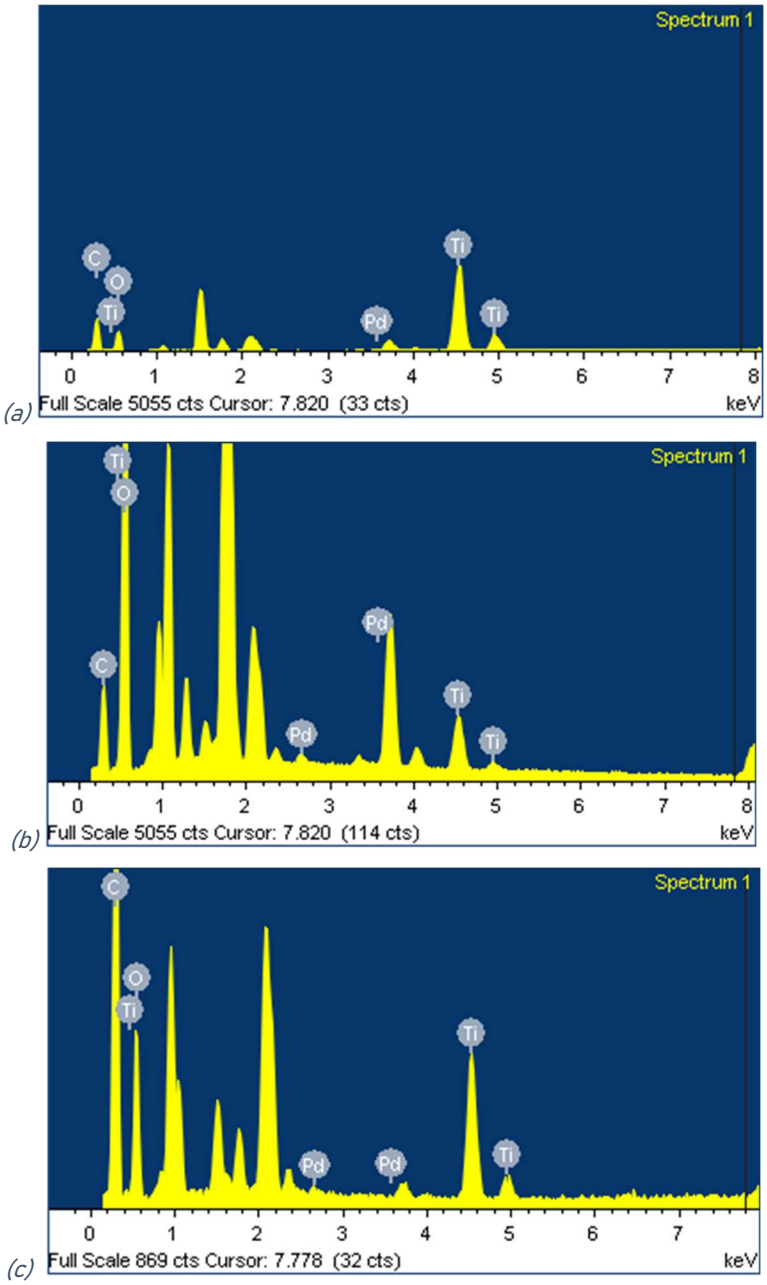


Figura 4.4. Espectros EDX correspondientes a las muestras: Ti-A2 (a), PdTi-A2 antes de su uso (b) y PdTi-A2 después de su uso (c). Los picos no identificados son componentes del soporte (Na, Mg, Al, Si, P, S, y Ca)

Los materiales en polvo, PdTi-A2 y Ti-A2, fueron caracterizados mediante XRD. Los difractogramas se presentan en la Figura 4.5. En todos los casos se observó la presencia de la fase anatasa. Se estimó el tamaño medio de cristal según la Ec. de Scherrer, Tabla 4.6. La presencia de Pd condujo a la disminución esperada en el tamaño promedio de los cristales primarios.

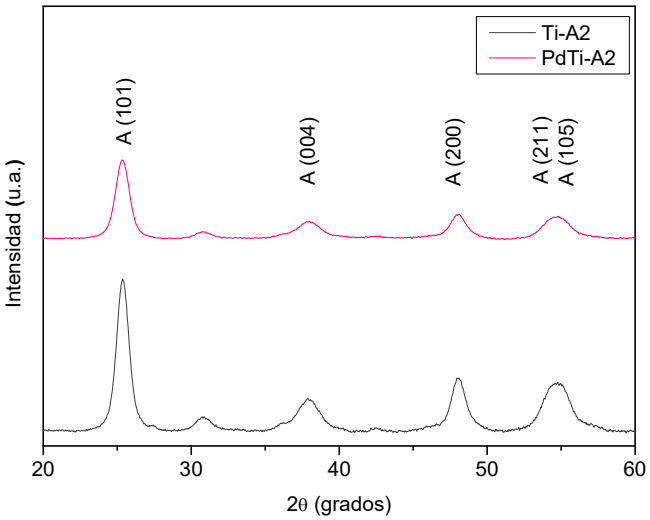


Figura 4.5. Espectros XRD de los materiales PdTi-A2 y Ti-A2

En PdTi-A2 no se observaron picos de difracción que pudieran asignarse a fases cristalinas de Pd y/o compuestos derivados, o cual sugiere que la cantidad precursor de Pd empleado no conduce a la formación de fases discretas de dichos compuestos. Sin embargo, no puede descartarse la formación de fases discretas muy dispersas en la superficie de TiO_2 o demasiado pequeñas para ser detectadas por el equipo utilizado (Ismail, 2012; Zhou *et al.*, 2014; Martin, Villabrille and Rosso, 2015).

Tabla 4.6. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los materiales sintetizados en polvo.

Material	*Tamaño de cristal Anatasa (nm)*	*S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)*	*Vp ($cm^3\ g^{-1}$)*	*Dp (nm)*	*E_{BG} (eV)*
Ti-A2	8,49	92	0,16	4,3	3,06
PdTi-A2	7,58	117	0,15	3,5	3,04

Las propiedades texturales de los materiales en polvo se evaluaron a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N_2, estas se presentan en la Figura 4.7. Las isotermas se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV, el ciclo de histéresis indica que trata de sólidos mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015a). Los parámetros estimados de S_{BET}, V_P y D_P se presentan en la Tabla 4.7. Para PdTi-A2 se estimó un mayor valor S_{BET} con respecto a Ti-A2, relacionado con la disminución en los tamaños de cristal que se determinaron a partir de XRD: PdTi-A2 presenta el menor tamaño de cristal y por lo tanto la mayor área superficial.

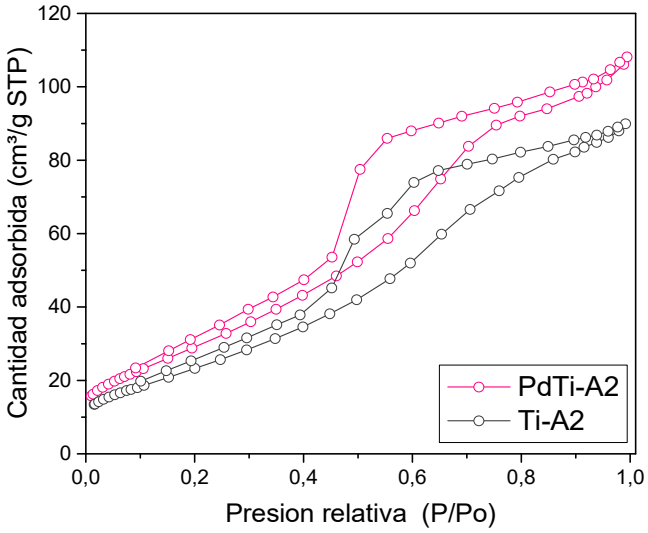


Figura 4.7. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los materiales PdTi-A2 y Ti-A2 (en polvo)

La distribución de tamaño de poro según el modelo de BJH usando la rama de desorción de N_2 se presenta en la Figura 4.8. Todos presentan una distribución unimodal de tamaño de poro.

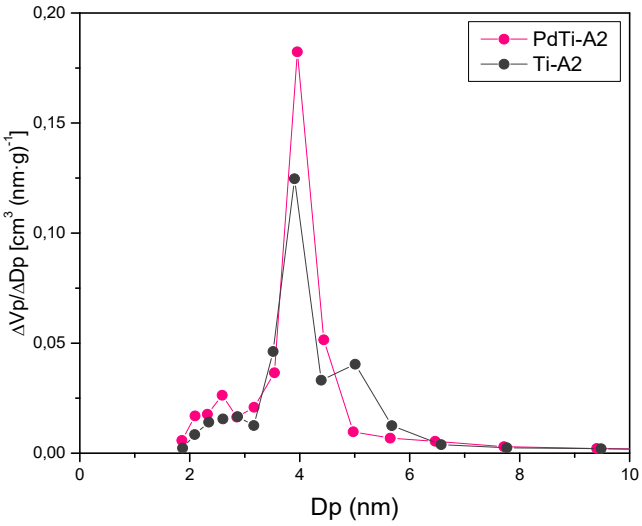


Figura 4.8. Distribución del tamaño de poro de los materiales PdTi-A2 y Ti-A2 (en polvo)

La Figura 4.9. muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los materiales en polvo. En todos los casos, los espectros mostraron una absorción intensa por debajo de los 400 nm que se asigna a los enlaces del TiO_2. Adicionalmente, PdTi-A2, mostró una alta absorción en el rango visible del espectro, que se podría asignar a la

presencia de partículas de PdO (Yan *et al.*, 2020). Los valores de E_{BG} estimados mediante Tauc, ver Figura 4.9, se presentan en la Tabla 4.6.

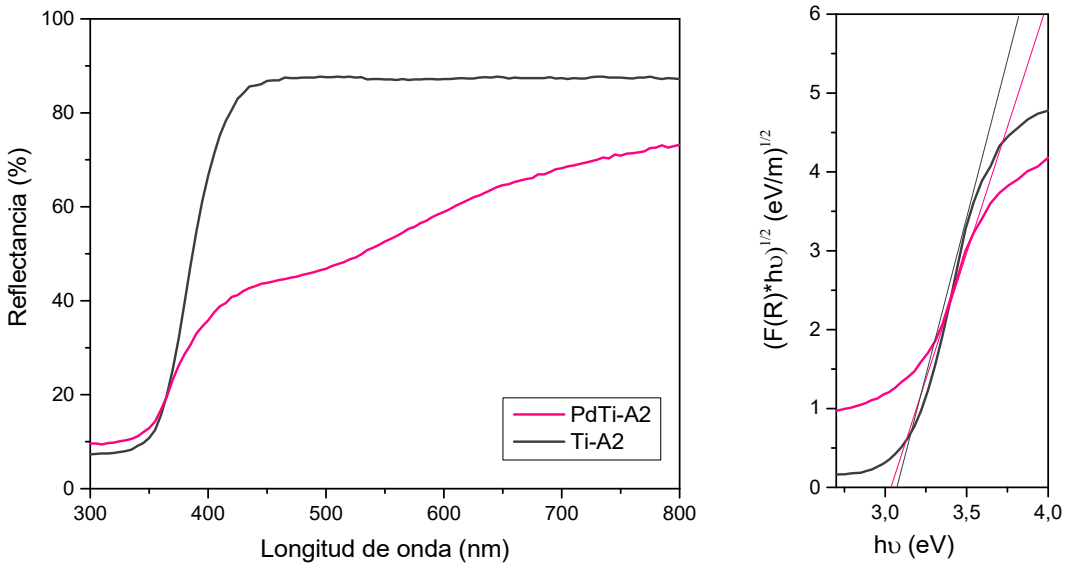


Figura 4.9. Espectros DRS y determinación por medio del gráfico de Tauc de la energía de band gap para los materiales en polvo, Ti-A2 y PdTi-A2.

Las imágenes STEM HAADF de PdTi-A2 (en polvo), se presentan en la Figura 4.10. Se midió el espaciamiento entre planos cristalinos de 0,35 nm, que coinciden con los informados para el plano (101) de las partículas de anatasa (Zhou *et al.*, 2014), similar a lo observado para los materiales con Pd. Asimismo, la presencia de cristales de PdO fue determinada por medio de la identificación de los planos (110), (101) y (002) para las distancias correspondientes a 0,22, 0,26 y 0,28 nm, respectivamente (https://materialsproject.org/materials/mp-1336/). Además, la presencia de Pd en el material PdTi-A2 en polvo se pudo confirmar por medio del análisis EDX, ver Figura 4.11.

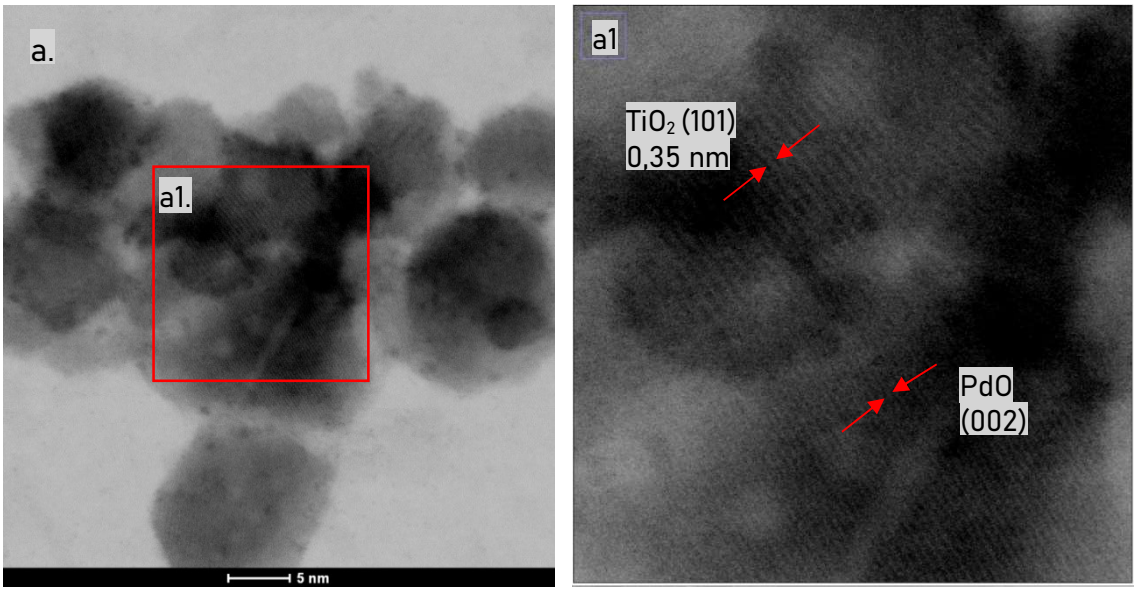


Figura 4.10. Imágenes STEM HAADF del material PdTi-A2 (a), y su ampliación (a1), donde se indica la distancia interplanar de los cristales de TiO_2 y PdO.

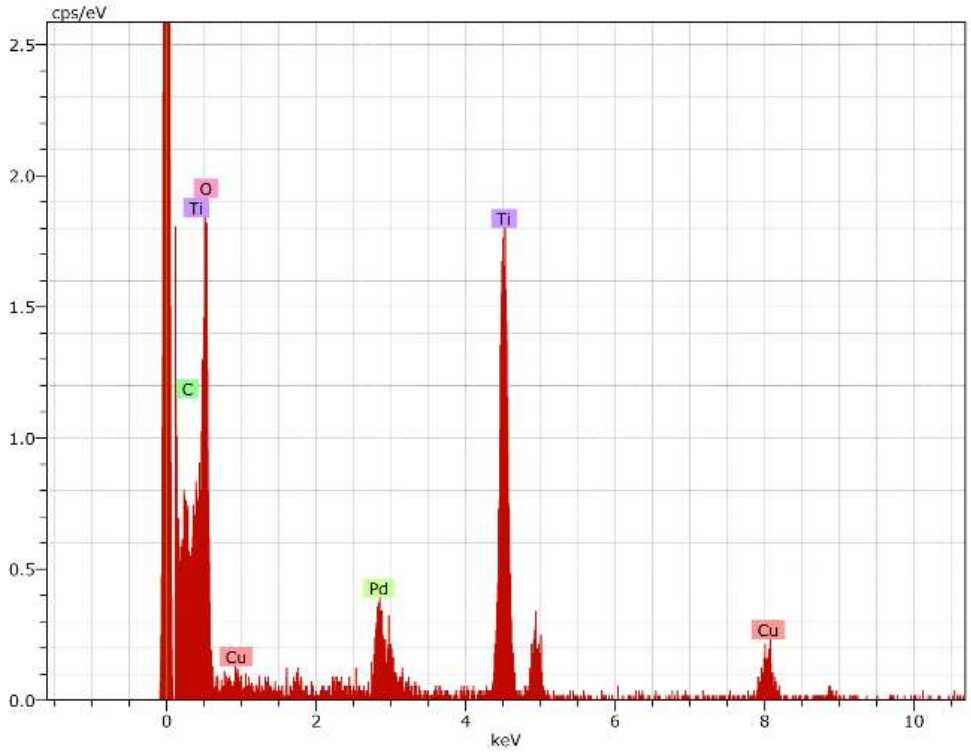


Figura 4.11. Análisis EDX del material PdTi-A2

La superficie de PdTi-A2 en polvo se analizó por medio de XPS. Los espectros se presentan en la Figura 4.12. Se examinaron las señales características para Ti2p y Pd3d.

El barrido en la región Ti2p, se presenta en la Figura 4.12.(a) exhibe dos picos principales a BE 458,7 y 464,2 asignados a Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2, respectivamente. Debido al

espaciamiento de 5,7 eV del doblete, se podría identificar que el material presenta como componente mayoritario el estado de oxidación (4+) (NIST, 2000; Nie *et al.*, 2021). Se observó una contribución minoritaria, del 3%, a BE 456,8 y 462,4 referida a Ti2p 3/2 y Ti2p 1/2, respectivamente, indicando la presencia de Ti(3+). El aporte de Ti(3+) es aceptable para TiO_2 debido a que se trata de un óxido no estequiométrico estable (Candal, Bilmes and Blesa, 2004).

La región Pd3d en la Figura 4.12.(b), exhibe picos en 335,8 y 341,0 eV, correspondientes a Pd3d 5/2 y Pd3d 3/2, asignados a Pd(2+) (Yan *et al.*, 2017; Veziroglu *et al.*, 2020). Esta observación se encuentra en concordancia con la presencia de la fase cristalina de PdO determinada por TEM.

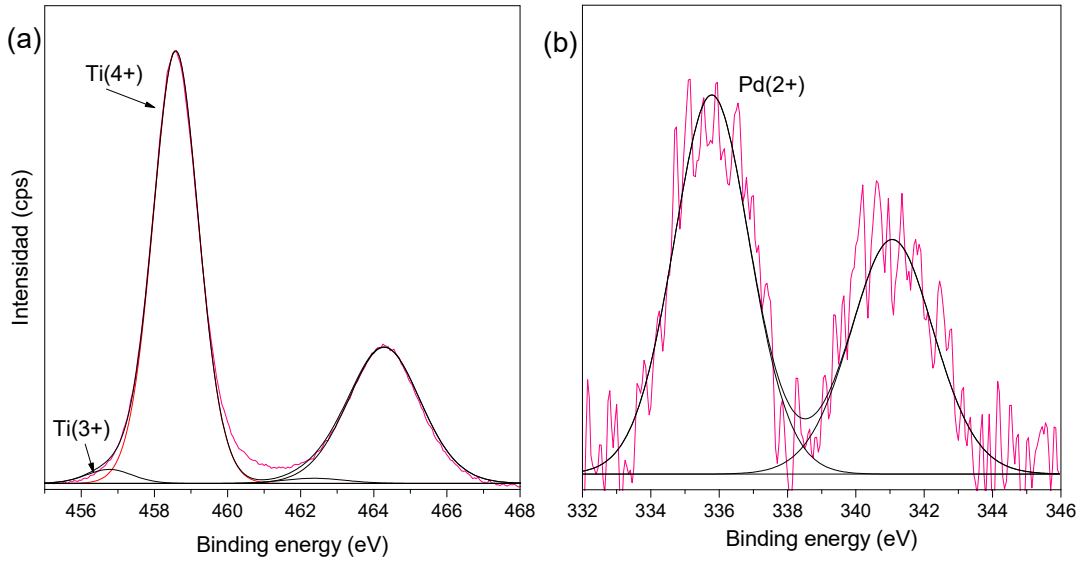


Figura 4.12. Espectros XPS de las señales Ti2p (a) y Pd3d (b) para la muestra PdTi-A2.

La actividad fotocatalítica de las películas fue evaluada para Ti-A2 y PdTi-A2. Se estudió la degradación de fenol ($[fenol]_0$ = 25 µM), con irradiación UV, durante 5 h. En la Figura 3.13. se presenta la evolución de la concentración de fenol normalizada a lo largo del tiempo. Los ensayos control de adsorción (mezcla en la oscuridad) indicaron la disminución de la concentración de fenol en la mezcla de reacción del 3 ± 3 %, para cada muestra.

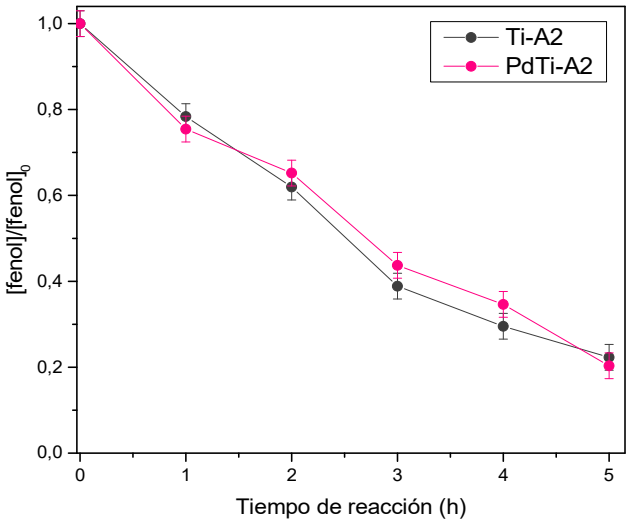


Figura 4.13. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo durante 5 h de irradiación, con lámparas UV para las películas preparadas. $[fenol]_0$= 25 µM

Las películas Ti-A2 y PdTi-A2 no presentaron desprendimiento del material a lo largo de la reacción (lámparas UV, 5 h), alcanzando un 77 ± 3 % y un 80 ± 3 % de degradación de fenol, respectivamente. Se examinó la superficie y la sección transversal de la película PdTi-A2 usada, ver la Figura 4.3 (g.-h.-i.) y la Tabla 4.2. Si bien se determinó un espesor mayor debido al uso de la película en fotocatálisis, el valor no fue significativamente diferente respecto al de la película sin usar.

Adicionalmente, las películas se evaluaron para la degradación del fenol con lámparas Vis, durante 5 h. En la Figura 4.14. se presenta la evolución de la concentración de fenol normalizada durante el tiempo de irradiación.

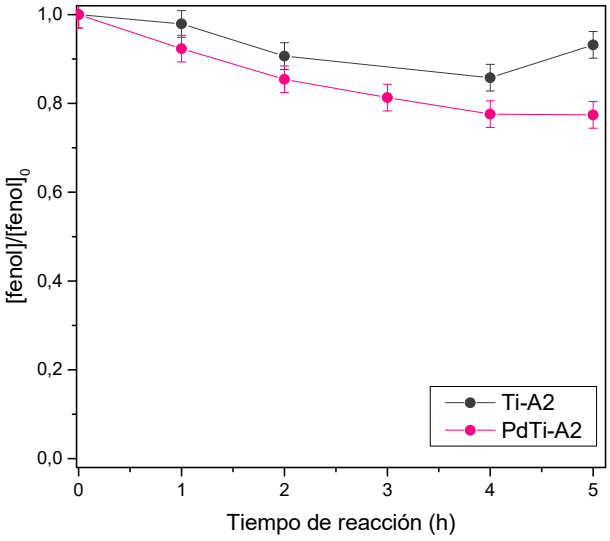


Figura 4.14. Concentración normalizada de fenol en función del tiempo durante 5 h de irradiación, con lámparas Vis para las películas preparadas. $[fenol]_0$= 25 µM

Es estos ensayos, PdTi-A2 mostró un mejor desempeño con respecto a Ti-A2, obteniéndose un 23 ± 3 % y un 6 ± 3 % de degradación de fenol, respectivamente, después de 5 h de irradiación.

La mejora en la actividad fotocatalítica con el uso de luz visible para la película PdTi-A2, con respecto a Ti-A2, se puede relacionar con la modificación con Pd(2+), que conduce a un aumento de la absorción en rango visible, como se pudo ver en la Figura 4.9. Si bien, la degradación de fenol disminuyó con respecto al uso de luz UV, el material PdTi-A2 presentó buenas condiciones para ser utilizado bajo radiación solar y demostró una estabilidad óptima para su reuso o uso en continuo.

4.2. Aplicación de las películas en un microrreactor continuo utilizando un simulador solar

Se prepararon las películas PdTi-A2-V2 y Ti-A2-V2, mediante *dip coating*, a partir del sol obtenido mediante la *Síntesis A2*, ver sección 2.2.6.

La masa de TiO_2 depositada en el vidrio para las dos películas fue de 0,10 mg cm^{-2} Esta determinación se realizó por el método de Jackson (Jackson *et al.*, 1991).

Mediante AFM se observó la topografía de los materiales Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2, ver Figura 4.15. La rugosidad superficial media cuadrática (RMS) se estimó en 18 ± 7 nm para Ti-A2-V2 y en 18 ± 5 nm para PdTi-A2-V2. Ambas películas presentaron valores que pueden considerarse iguales entre sí, dentro del error experimental.

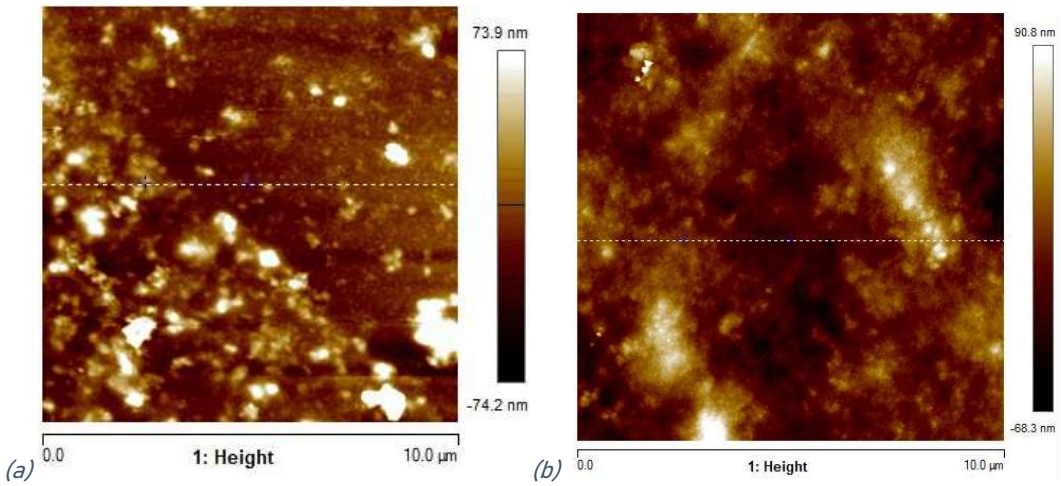


Figura 4.15. Imágenes AFM material Ti-A2-V2 (a) y PdTi-A2-V2 (b). La escala de color a la derecha indica la altura correspondiente.

Se calcularon los valores de transmitancia ($T_{F,\lambda}$) y reflectancia ($R_{F,\lambda}$) de las películas, según fue descripto en 2.3.1. Los espectros correspondientes se representan en la Figura 4.16. Se evaluó la fracción de energía absorbida de la película fotocatalítica ($\alpha_{F,\lambda}$) entre 300 y 500 nm (Martin, Alfano and Satuf, 2019a). Los valores obtenidos se grafican en la Figura 4.17. El espectro de emisión del simulador solar se incluye en la figura con fines comparativos.

PdTi-A2-V2 presenta una clara mejora de la absorción de radiación en la región UV.

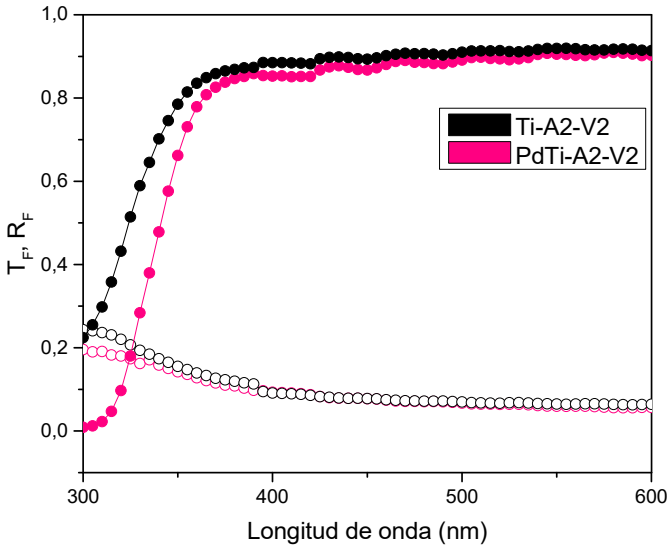


Figura 4.16. Espectros de transmitancia (símbolos sólidos) y reflectancia (símbolos blancos) para las películas Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2.

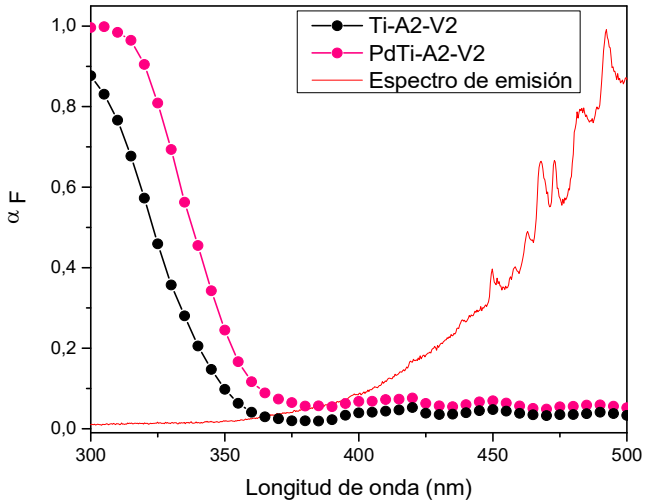


Figura 4.17. Espectros de la fracción de energía absorbida por las películas Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2, y espectro de emisión normalizado del simulador solar.

- *Degradación de fenol*

La actividad fotocatalítica de los materiales Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2 fue evaluada para la degradación de fenol ($[fenol]_0$ = 50 µM). Los ensayos se realizaron en un microreactor continuo. Se emplearon distintos caudales de flujo (Q) en el rango 16-167 µL min^{-1} y dos valores de flujo de radiación incidente sobre la pared catalítica: 3,548 mW cm^{-2} y 5,472 mW cm^{-2} entre 300 y 500 nm. Los resultados se presentan en la Figura 4.18.

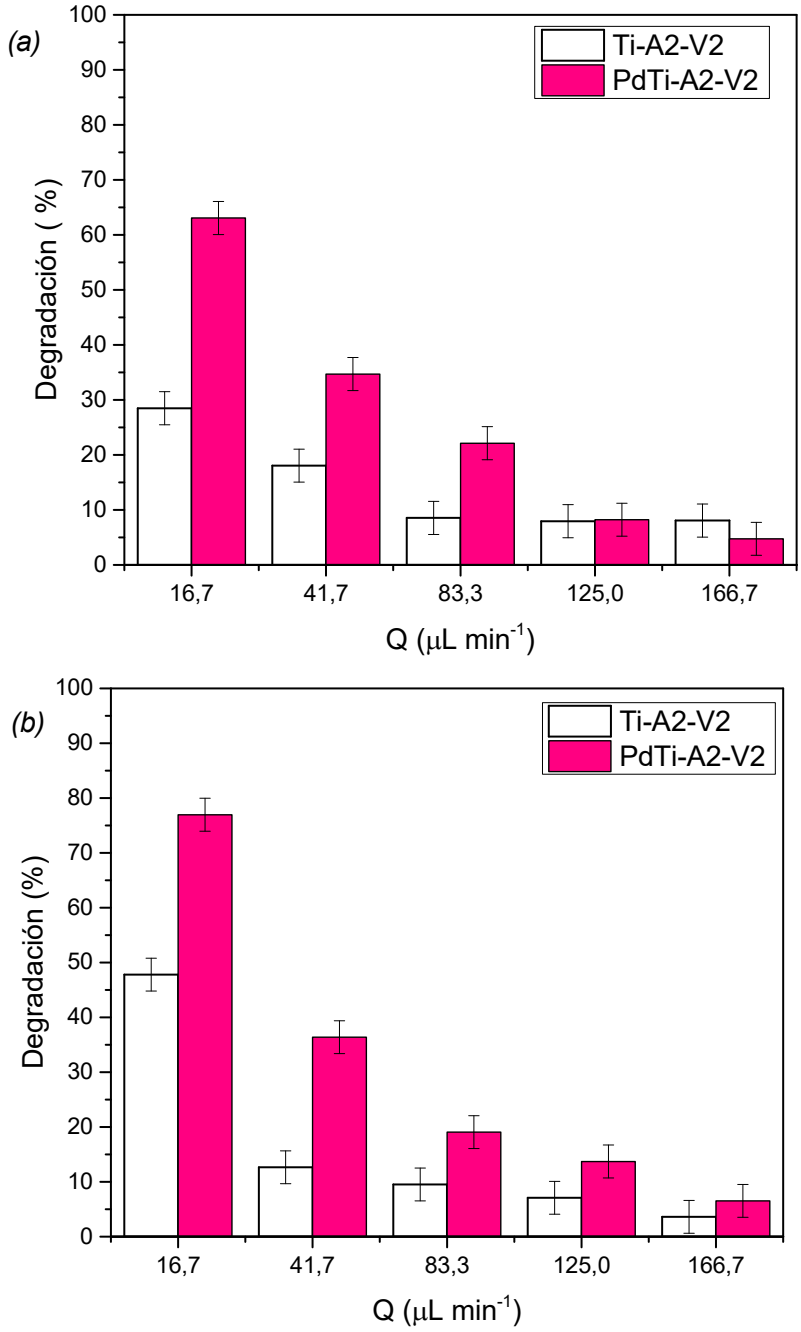


Figura 4.18. Degradación porcentual de fenol con distintos caudales de alimentación para Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2. Flujo de radiación incidente sobre la película catalítica: 3,548 mW cm^{-2} (a) y 5,472 mW cm^{-2} (b) entre 300 y 500nm. Distancia reactor- fuente 10 cm y 7 cm, respectivamente.

En todos los casos, la conversión de fenol disminuyó cuando aumentó Q, como resultado de la reducción del tiempo de residencia (t_R) de las moléculas de contaminante dentro del reactor. Se determinaron los mayores valores de conversión con la menor distancia reactor-fuente (7 cm), debido al mayor flujo de radiación incidente sobre la película fotocatalítica.

Los mejores resultados de degradación se observaron para la película PdTi-A2-V2. Se obtuvo el máximo de conversión de fenol de 77 ± 3 %, para PdTi-A2-V2, con un Q de 16,7 µL min^{-1} (t_R: 12,5 min) y distancia de 7 cm. En las mismas condiciones, se alcanzó un 48 ± 3 % de degradación para el material Ti-A2-V2 (sin agregado de Pd).

Estos resultados se pueden relacionar con la diferencia observada para la fracción de energía absorbida por las películas de Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2, siendo mayor para esta última (Figura 4.17.), además de una posible reducción de la recombinación del par e^--h^+ como consecuencia de la formación de una heterounión entre PdO y TiO_2 en la película modificada con paladio (Zhao *et al.*, 2019; Veziroglu *et al.*, 2020).

En la degradación de fenol se detectaron hidroquinona y benzoquinona como subproductos de reacción para los caudales de circulación más altos (83,3 µL min^{-1}, 125,0 µL min^{-1} y 166,7 µL min^{-1}). Para los caudales más bajos (41,7 µL min^{-1} y 16,7 µL min^{-1}), no se evidenció la presencia de estos intermediarios, esto podría deberse a su degradación por el mayor tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el microrreactor.

Se determinó que la degradación de fenol sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de fenol, ver descripción en 2.4.5. En la Figura 4.19. se grafica Q/V_R en función de $1/\ln(C_0/C_S)$, a partir de los datos determinados de la degradación de fenol con Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2. El valor de la constante cinética aparente (k_{AP}) se obtuvo a partir de la pendiente de la gráfica Q/V_R vs $1/\ln(C_0/C_S)$, ver Tabla 4.20.

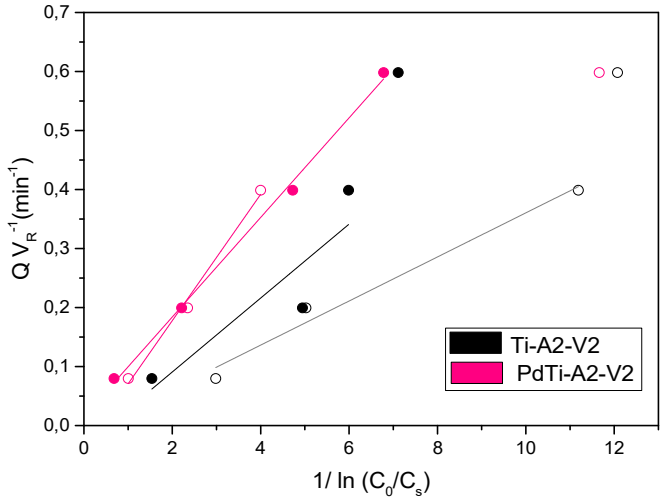


Figura 4.19. Gráfica Q/V_R en función de $1/\ln(C_0/C_S)$ para la degradación de fenol. Flujo de radiación incidente sobre la película catalítica: 3,548 mW cm^{-2} (círculos sin relleno) y 5,472 mW cm^{-2} (círculos sólidos) entre 300 y 500 nm. Distancia reactor- fuente 10 cm y 7 cm, respectivamente.

En la Tabla 4.20. se presentan los valores calculados de velocidad de reacción ($\langle r^s \rangle_{Acat}$), velocidad superficial de absorción de fotones ($\langle e_f^{a,s} \rangle_{Acat}$) y eficiencia cuántica (η_{Rxn}) para las películas, ver apartado 2.4.5. Estos dos últimos parámetros fueron calculados en la región entre 300-400 nm, ya que la absorción de fotones por los catalizadores de Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2 es prácticamente nula a longitudes de onda mayores a 400 nm, como se muestra en la Figura 4.17.

Tabla 4.20. Constante cinética aparente, velocidad de reacción y absorción y eficiencia cuántica para las películas Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2, evaluadas en la degradación de fenol

Material	*Flujo de radiación entre 300-400nm (mW cm^{-2})*	*k_{AP} (min^{-1})*	*$\langle r_s \rangle_{Acat}$ (mol cm^{-2} s^{-1})*	*$\langle ef_{a,s} \rangle_{Acat}$ (einstein cm^{-2} s^{-1})*	*η_{Rxn} x 10^3*
Ti-A2-V2	0,716	0,062± 0,03	0,91 x 10^{-12}	1,49 x 10^{-10}	0,61
	0,394	0,037± 0,005	0,51 x 10^{-12}	0,77 x 10^{-10}	0,66
PdTi-A2-V2	0,716	0,084± 0,003	1,30 x 10^{-12}	2,52 x 10^{-10}	0,52
	0,394	0,107 ± 0,009	1,70 x 10^{-12}	1,29 x 10^{-10}	1,32

Las k_{AP} del material PdTi-A2-V2 (ver Tabla 4.20.), son mayores que para Ti-A2-V2 en las dos condiciones, esto se condice con los resultados de degradación de fenol obtenidos. Para un mismo catalizador, se puede observar que la eficiencia de reacción disminuye al emplear el flujo de irradiación más alto (0,716 mW cm^2), a pesar de que la velocidad de reacción aumenta. Este comportamiento ocurre usualmente en los reactores fotacatalíticos y, se atribuye al aumento en la tasa de recombinación de los huecos y electrones en la superficie del catalizador cuando el nivel de irradiación aumenta. Esto causando que parte de la radiación absorbida se pierda como calor y no se emplee en la reacción química (Zacarías *et al.*, 2021).

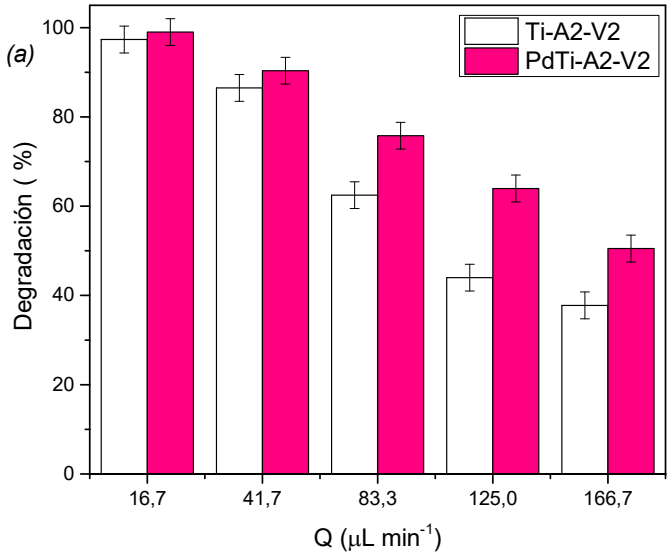
El mayor valor de eficiencia se obtuvo para PdTi-A2-V2, bajo el menor flujo de irradiación, esto significa que la absorción de la radiación no solo se mejora utilizando la película con Pd, sino que los fotones absorbidos se emplean de manera más eficiente para la reacción química.

- *Degradación de EE2*

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2 para la degradación de EE2 ($[EE2]_0$ = 15 µM), variando el caudal de flujo, Q, de la solución EE2. Los resultados se presentan en la Figura 4.21.

Para ambas películas se obtuvieron los mejores resultados con los Q más bajos (16,7 y 41,7 µL min^{-1}). La conversión de EE2 aumentó como resultado del incremento del tiempo de residencia de las moléculas contaminantes dentro del reactor. Se observó una degradación mayor en los ensayos realizados con una distancia de 7 cm entre el microreactor y la fuente de irradiación, debido al mayor flujo de radiación incidente sobre la película fotocatalítica en esta condición.

Para un caudal intermedio (83,3 µL min^{-1}, t_R: 2,5 min), se alcanzó el 79 ± 3% de conversión de EE2 con la película PdTi-A2-V2, mientras que se obtuvo solo el 57 ± 3% con la película sin el agregado de Pd (Ti-A2-V2). La mejora en la degradación de EE2 al utilizar PdTi-A2-V2 podría atribuirse a los dos efectos observados previamente en la degradación de fenol: la mayor absorción de radiación de la película y la reducción en la tasa de recombinación de portadores de carga debida a la heterounión PdO/TiO_2 (Zhao *et al.*, 2019; Veziroglu *et al.*, 2020).



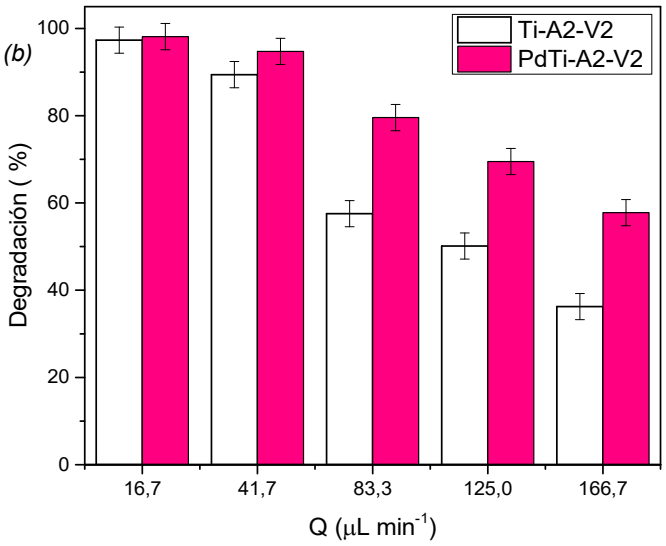


Figura 4.21. Degradación porcentual de EE2 con distintos caudales de alimentación para Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2. Flujo de radiación incidente sobre la película catalítica: 3,548 mW cm^{-2} (a) y 5,472 mW cm^{-2} (b) entre 300 y 500 nm. Distancia reactor- fuente 10 cm y 7 cm, respectivamente.

Para los ensayos de degradación de EE2 (Figura 4.21.), se grafica Q/V_R en función de $1/\ln(C_0/C_S)$, para la determinación de k_{AP}, ver Figura 4.22.

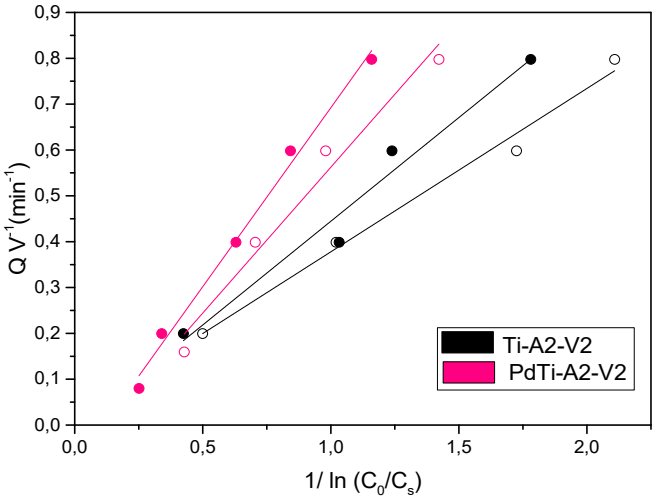


Figura 4.22. Q/V_R en función de $1/\ln(C_0/C_L)$ para la degradación de EE2. Flujo de radiación incidente sobre la película catalítica: 3,548 mW cm^{-2} (círculos sin relleno) y 5,472 mW cm^{-2} (círculos sólidos) entre 300 y 500 nm. Distancia reactor- fuente 10 cm y 7 cm, respectivamente.

En la Tabla 4.23. se presentan los valores calculados de k_{AP}, $\langle r^s \rangle_{Acat}$, $\langle e_f^{a,s} \rangle_{Acat}$ y η_{Rxn}. Estos dos últimos parámetros fueron calculados en la región entre 300-400 nm.

Tabla 4.23. Constante cinética aparente, velocidad de reacción y absorción y eficiencia cuántica para las películas Ti-A2-V2 y PdTi-A2-V2, evaluadas en la degradación de EE2

Material	*Flujo de radiación entre 300-400 nm (mW cm $^{-2}$)*	k_{AP} *(min^{-1})*	$(r_s)_{Acat}$ *(mol cm^{-2} s^{-1})*	$(ef_{a,s})_{Acat}$ *(einstein cm^{-2} s^{-1})*	η_{Rxn} *x 10^{3}*
Ti-A2-V2	0,716	0,45± 0,06	1,90 x 10^{-12}	1,49 x 10^{-10}	1,27
	0,394	0,36± 0,03	1,52 x 10^{-12}	0,77 x 10^{-10}	1,97
PdTi-A2-V2	0,716	0,78± 0,04	3,07 x 10^{-12}	2,52 x 10^{-10}	1,22
	0,394	0,64± 0,07	3,12 x 10^{-12}	1,29 x 10^{-10}	2,42

Se determinó que la k_{AP} es mayor para el material PdTi-A2-V2, en ambos casos, así como también la velocidad de reacción, y el máximo se obtuvo para el mayor flujo de radiación, de acuerdo con los resultados que fueron discutidos previamente. Para la tasa superficial de absorción de fotones se observa la misma tendencia, Tabla 4.23. Esto coincide con los resultados obtenidos de degradación de EE2 para ambas películas.

En cuanto a la eficiencia de reacción, para un mismo catalizador, se observa que disminuye al emplear el flujo de irradiación más alto (0,716 mW cm^2), a pesar de que la velocidad de reacción aumenta. Este mismo comportamiento se observó y fue discutido previamente para la degradación de fenol con estas películas.

Tal como fue observado para la degradación de fenol, el mayor valor de eficiencia se obtuvo para PdTi-A2-V2 bajo el menor flujo de irradiación.

Considerando el buen desempeño de PdTi-A2-V2 como fotocatalizador en la degradación individual de ambos contaminantes estudiados, se procedió a evaluar su actividad para la mezcla de ambos contaminantes, fenol y EE2.

- *Degradación de fenol y EE2*

Los ensayos para la degradación conjunta de fenol y EE2 con PdTi-A2-V2 se realizaron en las mismas condiciones descriptas anteriormente. Los resultados se presentan en la Figura 4.24.

Para Q igual a 16,7 µL min^{-1} se observaron los mejores resultados de degradación, con una distancia reactor-simulador de 7 cm. Se obtuvo el máximo de conversión de fenol de 53 ± 3% y de EE2, 70 ± 3% en la mezcla.

Al igual que lo observado con los dos compuestos por separado, la conversión de fenol y EE2, tanto por separado como en la mezcla, disminuye cuando aumenta el caudal, debido a la reducción del tiempo de residencia de las moléculas de contaminantes dentro del reactor.

En todas las condiciones ensayadas, se logró una mayor conversión para la hormona EE2 respecto al obtenido para fenol. Para la película modificada con Pd, el Q más bajo utilizado y un F de 0,716 mW cm^{-2} la conversión fue máxima, con un valor del 98 ± 3% para EE2, 79 ± 3% para fenol, y 70 ± 3% para EE2 y 53 ± 3% para fenol en la mezcla.

Estos resultados permiten proponer la aplicación de la fotocatálisis heterogénea utilizando catalizadores de TiO_2 modificados con Pd en forma de películas irradiadas con luz solar simulada, como un tratamiento efectivo para reducir la concentración de fenol y EE2 en soluciones acuosas.

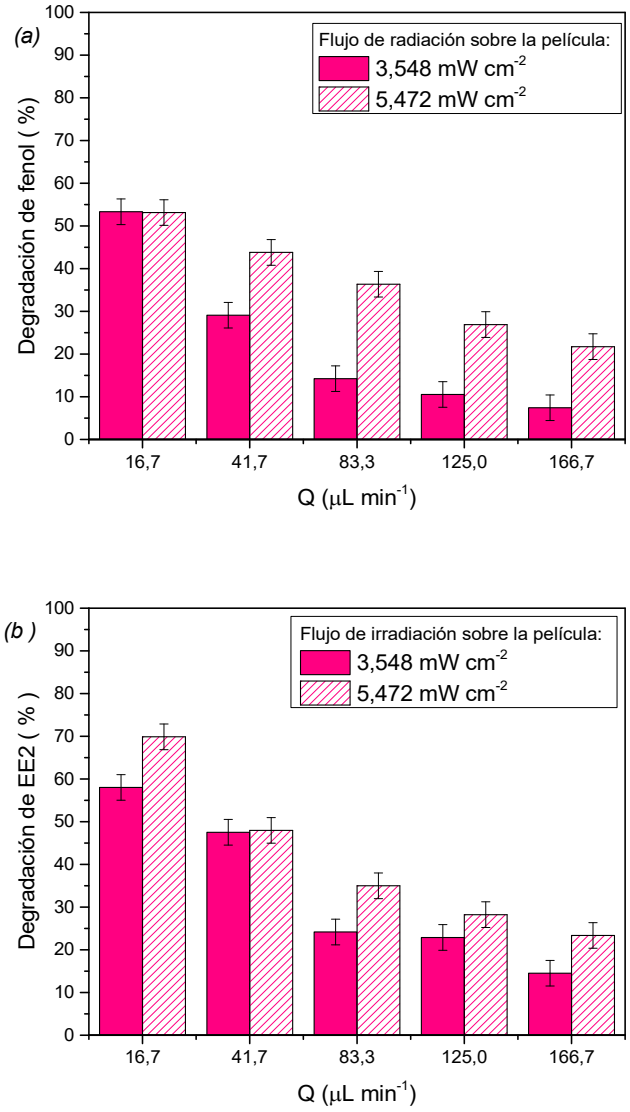


Figura 4.24. Degradación porcentual de fenol (a) y EE2 (b) con distintos caudales de alimentación utilizando PdTi-A2-V2. $[EE2]_0$ = 15 µM y $[fenol]_0$ = 50 µM, pH_0 = 8. Flujo de radiación incidente sobre la película catalítica: 3,548 mW cm^{-2} y 5,472 mW cm^{-2} entre 300 y 500 nm, corresponde a una distancia reactor- fuente de 10 cm y 7 cm, respectivamente.

Conclusiones

5. Conclusiones

En este trabajo de tesis se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron fotocatalíticamente una serie de materiales basados en TiO_2. Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica para la degradación de fenol con irradiación UV y visible.

Se definió como temperatura de calcinación óptima a 400° C. Se identificó la presencia de la fase anatasa en todos los casos.

De los metales evaluados (Ce, V y Pd) para la modificación del TiO_2, el paladio mostró el mejor desempeño y se determinó 0,10% at. nominal como el mejor contenido. El agregado de iones de Pd condujo a la formación de dominios de PdO en la superficie de TiO_2 (heterounión) para la mayoría de los materiales. Todos los materiales modificados con paladio presentaron una mejor actividad fotocatalítica que sus análogos sin Pd. Esto se puede atribuir a la reducción en la recombinación del par h^+-e^- y la absorción de luz visible.

Se obtuvo capa carbonosa en la superficie de las partículas de los materiales sintetizados en presencia de surfactante (Tween80) como consecuencia de su combustión incompleta. Esta modificación condujo a una absorción de luz en el rango visible. En el material sintetizado con Pd se observó la presencia de Pd(4+) y PdO (como en los otros materiales). Estos fotocatalizadores mostraron actividad para la degradación de fenol aún en presencia de ácidos húmicos (como interferencia), tanto utilizando lámparas UV o visible, como por exposición a la radiación de luz solar natural. Estos resultados plantean una potencial aplicación del material en matrices de aguas reales.

El material de TiO_2 con el agregado de Pd en presencia de óxido de grafeno, presentó mejor desempeño que el resto de los materiales utilizando una lámpara LED de emisión en el visible para la degradación de fenol. La interacción entre los orbitales *d* del TiO_2 y los π del rGO es la responsable de la alta absorción en el rango de luz visible, y la reducción en la recombinación de los portadores de carga del TiO_2.

Los fotocatalizadores se probaron para la degradación de contaminantes emergentes, estudiando la eliminación de eritromicina con un simulador solar. Los

resultados confirman la versatilidad de estos materiales para la degradación de distintos contaminantes utilizando luz solar natural.

Se pudieron obtener películas estables de TiO_2 modificado con Pd, mediante *dip coating*, sobre placas de vidrio. Estas presentaron un mejor desempeño en la degradación de fenol en un sistema discontinuo con radiación UV y visible que su análoga sin Pd.

Películas preparadas con la misma metodología se utilizaron en un microrreactor continuo con luz solar simulada. En este caso se estudió la eliminación de fenol y de la hormona EE2 y la mezcla de ambas sustancias, con un muy buen desempeño. Estos ensayos permitieron calcular la eficiencia cuántica de reacción y comparar el rendimiento de las diferentes películas fotocatalíticas. Las películas modificadas con Pd presentaron un mejor rendimiento cuántico que la película sin Pd.

Bibliografía

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)). (2021) *Toxicological Profile for Phenol*. Available at: https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115-c6.pdf.

Albornoz, L.L. *et al.* (2021) "Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO2-doped TiO2 structured catalysts: Activity and stability," *Chemosphere*, 268, p. 128858. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128858.

Alluqmani, S.M. *et al.* (2021) "Elaboration of TiO2/carbon of oil fly ash nanocomposite as an eco-friendly photocatalytic thin-film material," *Ceramics International*, 47(10), pp. 13544–13551. doi:10.1016/j.ceramint.2021.01.213.

Andreozzi, R. *et al.* (1999) "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis Today*, 53(1), pp. 51–59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

Arques, A., Amat, A.M. and Santos-Juanes, L. (2009) "Capítulo1: Introducción: el agua y su contaminación," in *Procesos Químicos y Fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de contaminantes en efluentes acuosos industriales*. Editorial Marfil, España.

Atkins, P. *et al.* (2006) *Inorganic Chemistry*. Fourth. Oxford.

AySA (2022) *Saneamiento-Agua y Saneamientos Argentinos S.A(AySA)*. Available at: aysa.com.ar/Que-Hacemos/Saneamiento.

Bahnemann, D. (2004) "Photocatalytic water treatment: Solar energy applications," *Solar Energy*, 77(5), pp. 445–459. doi:10.1016/j.solener.2004.03.031.

Bailón-García, E. *et al.* (2017) "New carbon xerogel-TiO2 composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization," *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, pp. 29–40. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.015.

Banerjee, A.N., Hamnabard, N. and Joo, S.W. (2016) "A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol–gel derived anatase TiO2 nanoparticles," *Ceramics International*, 42(10), pp. 12010–12026. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.128.

Batchu, S.R. *et al.* (2014) "Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate," *Science of the Total Environment*, 470–471, pp. 299–310. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.057.

Bormioli, N.R. *et al.* (2018) "Estudio comparativo de límites de vertido para efluentes industriales en cinco regiones de la República Argentina," *4to Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos*, pp. 1–20.

Bosio, G.N. *et al.* (2008) "Photodegradation of soil organic matter and its effect on gram-negative bacterial growth," *Photochemistry and Photobiology*, 84(5), pp. 1126–1132. doi:10.1111/j.1751-1097.2007.00274.x.

Brame, J. *et al.* (2014) "Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen," *Water Research*, 60, pp. 259–266. doi:10.1016/j.watres.2014.05.005.

Brame, J. *et al.* (2015) "Inhibitory effect of natural organic matter or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes: Mechanistic model development and validation," *Water Research*, 84, pp. 362–371. doi:10.1016/j.watres.2015.07.044.

Brinker, C.J. and Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. London: Academic Press.

Candal, R.J., Bilmes, S.A. and Blesa, M.A. (2004) "Capítulo 4: Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica," in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. 2da Edició. Madrid: CYTED, pp. 79–101.

Caregnato, P., Espinosa Jiménez, K.R. and Villabrille, P.I. (2020) "Ce-doped ZnO as photocatalyst for carbamazepine degradation," *Catalysis Today*, 372, pp. 183–190. doi:10.1016/j.cattod.2020.07.031.

Carlos, L. *et al.* (2012) "Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances," *Water Research*, 46(15), pp. 4732–4740. doi:10.1016/j.watres.2012.06.022.

Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A. (2004) "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), pp. 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

Chang, S. min and Liu, W. szu (2014) "The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of TiO2 photocatalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–157, pp. 466–475. doi:10.1016/j.apcatb.2014.03.044.

Chen, D. *et al.* (2020a) "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review," *Journal of Cleaner Production*, 268, p. 121725. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725.

Chen, D. *et al.* (2020b) "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review," *Journal of Cleaner Production*, 268, p. 121725. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725.

Chen, W.F., Koshy, P. and Sorrell, C.C. (2015) "Effect of intervalence charge transfer on photocatalytic performance of cobalt- and vanadium-codoped TiO2 thin films," *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46), pp. 16215–16229. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.055.

Chen, Y. *et al.* (2020) "Rapid removal of phenol/antibiotics in water by Fe-(8-hydroxyquinoline-7-carboxylic)/TiO2 flower composite: Adsorption combined with photocatalysis," *Chemical Engineering Journal*, 402(July). doi:10.1016/j.cej.2020.126260.

Chen, Y. and Dionysiou, D.D. (2007) "A comparative study on physicochemical properties and photocatalytic behavior of macroporous TiO 2 -P25 composite films and macroporous TiO 2 films coated on stainless steel substrate," 317, pp. 129–137. doi:10.1016/j.apcata.2006.10.025.

Chen, Y. and Dionysiou, Dionysios D (2008) "Bimodal mesoporous TiO 2 – P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity," 80, pp. 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.010.

Chen, Y. and Dionysiou, Dionysios D. (2008) "Bimodal mesoporous TiO2-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity," *Applied Catalysis B: Environmental*, 80(1–2), pp. 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.010.

Choi, J., Park, H. and Hoffmann, M.R. (2010a) "Combinatorial doping of TiO2 with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation," *Journal of Materials Research*, 25(1), pp. 149–158. doi:10.1557/jmr.2010.0024.

Choi, J., Park, H. and Hoffmann, M.R. (2010b) "Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO2," *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), pp. 783–792. doi:10.1021/jp908088x.

Chong, M.N. *et al.* (2010) "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Research*, 44(10), pp. 2997–3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.

Čizmić, M. *et al.* (2019) "Photocatalytic degradation of azithromycin by nanostructured TiO 2 film: Kinetics, degradation products, and toxicity," *Materials*, 16(6). doi:10.3390/ma12060873.

Coddington, O. *et al.* (2022) "NOAA CDR Program (2015): NOAA Climate Data Record (CDR) of Solar Spectral Irradiance (SSI), NRLSSI Version 2," *NOAA National Centers for Environmental Information* [Preprint]. doi:10.7289/V51J97P6.

Curcio, M. *et al.* (2021) "Pulsed laser deposition of thin films of TiO2 for Li-ion batteries," *Applied Surface Science Advances*, 4(March), p. 100090. doi:10.1016/j.apsadv.2021.100090.

Demeestere, K. *et al.* (2005) "Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(1–2), pp. 140–149. doi:10.1016/j.apcatb.2005.04.017.

Deshmane, V.G. *et al.* (2015) "Mesoporous nanocrystalline TiO2 supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, pp. 202–213. doi:10.1016/j.molcata.2015.07.023.

Diebold, U. (2003) "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, 48(5–8), pp. 53–229. doi:10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

Dong, H. *et al.* (2015) "An overview on limitations of TiO2-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures," *Water Research*, 79, pp. 128–146. doi:10.1016/j.watres.2015.04.038.

Duan, L. *et al.* (2021) "Understanding of TiO2 catalysis mechanism in underwater pulsed discharge system: Charge carrier generation and interfacial charge-transfer processes," *Chemosphere*, 267, p. 129249. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129249.

Eaton, P. and West, P. (2010) "Atomic Force Microscopy," *Atomic Force Microscopy*, 9780199570, pp. 1–256. doi:10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.

EFSA (2013) "EFSA CEF Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids).Scientific Opinion on the toxicological evaluation of phenol.," *European Food Safety Authority*, 11(4), p. 44. doi:10.2903/j.efsa.2013.3189.

Enriquez, R. and Pichat, P. (2001) "Interactions of Humic Acid, quinoline, and TiO2 in water in relation to quinoline photocatalytic removal," *Langmuir*, 17(20), pp. 6132–6137. doi:10.1021/la010599w.

Fagan, R. *et al.* (2016) "A review of solar and visible light active TiO2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, pp. 2–14. doi:10.1016/j.mssp.2015.07.052.

Falk, G.S. *et al.* (2018) "Microwave-assisted synthesis of TiO2nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films," *Journal of Nanoparticle Research*, 20(2). doi:10.1007/s11051-018-4140-7.

Fernández-Ibáñez, P. *et al.* (2015) "Solar photocatalytic disinfection of water using titanium dioxide graphene composites," *Chemical Engineering Journal*, 261, pp. 36–44. doi:10.1016/j.cej.2014.06.089.

Fu, C.C. *et al.* (2016) "Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania/graphene oxide composite catalysts," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, pp. 338–345. doi:10.1016/j.jtice.2016.07.043.

Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A. (2008) "TiO2 photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, 63(12), pp. 515–582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

Ganguly, A. *et al.* (2011) "Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies," *Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), pp. 17009–17019. doi:10.1021/jp203741y.

Garcia Einschlag, F. *et al.* (2009) "Capítulo 7-Métodos térmicos y fotoquímicos," in *Procesos Químicos y Fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de contaminantes en efluentes acuosos industriales*. Editorial Marfil, España., pp. 125–148.

García-Benjume, M.L., Espitia-Cabrera, M.I. and Contreras-García, M.E. (2009) "Hierarchical macro-mesoporous structures in the system TiO2-Al2O3, obtained by hydrothermal synthesis using Tween-20® as a directing agent," *Materials Characterization*, 60(12), pp. 1482–1488. doi:10.1016/j.matchar.2009.08.003.

García-Zaleta, D.S. *et al.* (2014) "Effect of Pd Addition on the Nanostructure and Properties of Pd/TiO2 Catalysts for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol," *Journal of Nano Research*, 28, pp. 9–20. doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.9.

Giwa, A. *et al.* (2021) "Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review," *Process Safety and Environmental Protection*, 146, pp. 220–256. doi:10.1016/j.psep.2020.08.015.

González, A. *et al.* (2020) "Steroid hormones and estrogenic activity in the wastewater outfall and receiving waters of the Chascomús chained shallow lakes system (Argentina)," *Science of the Total Environment*, 743, pp. 1–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140401.

Gowland, D.C.A., Robertson, N. and Chatzisymeon, E. (2021) "Photocatalytic oxidation of natural organic matter in water," *Water (Switzerland)*, 13(3), pp. 1–21. doi:10.3390/w13030288.

van Grieken, R. *et al.* (2009) "Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors," *Catalysis Today*, 144(1–2), pp. 48–54. doi:10.1016/j.cattod.2008.11.017.

Han, X. *et al.* (2020) "Ti3C2 MXene-derived carbon-doped TiO2 coupled with g-C3N4 as the visible-light photocatalysts for photocatalytic H2 generation," *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, p. 118539. doi:10.1016/j.apcatb.2019.118539.

Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C. (2011) "Review of the anatase to rutile phase transformation," *Journal of Materials Science*, 46(4), pp. 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.

Herrmann, J.M. (2005) "Capítulo 10-Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea," in *Solar Safe Water*, pp. 153–170.

Household, P.O.N. and Water, D. (2020) "Progress on Household Drinking Water , Sanitation and Hygiene," *UNICEF journal* [Preprint].

Huang, C., Pan, F. and Chang, I. (2012) "Applied Surface Science Enhanced photocatalytic decomposition of methylene blue by the heterostructure of PdO nanoflakes and TiO 2 nanoparticles," 263, pp. 345–351. doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.058.

Huo, J., Yuan, C. and Wang, Y. (2019) "Nanocomposites of Three-Dimensionally Ordered Porous TiO2 Decorated with Pt and Reduced Graphene Oxide for the Visible-Light Photocatalytic Degradation of Waterborne Pollutants," *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), pp. 2713–2724. doi:10.1021/acsanm.9b00215.

Hwang, T.M. *et al.* (2020) "Hydroxyl radical scavenging factor measurement using a fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis in ultraviolet advanced oxidation processes," *Chemosphere*, 259, p. 127396. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127396.

Ibhadon, A.O. and Fitzpatrick, P. (2013) "Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications," *Catalysts*, 3(1), pp. 189–218. doi:10.3390/catal3010189.

Ismail, A.A. (2012) "Mesoporous PdO-TiO 2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, pp. 67–72. doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.006.

Jackson, L. and Klerks, P. (2020) "Effects of the synthetic estrogen 17α-ethinylestradiol on Heterandria formosa populations: Does matrotrophy circumvent population collapse?," *Aquatic Toxicology*, 229(June), p. 105659. doi:10.1016/j.aquatox.2020.105659.

Jackson, N.B. *et al.* (1991) "Attachment of TiO2 Powders to Hollow Glass Microbeads: Activity of the TiO2 - Coated Beads in the Photoassisted Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde," *Journal of The Electrochemical Society*, 138(12), pp. 3660–3664. doi:10.1149/1.2085476.

Jin, S. and Shiraishi, F. (2004) "Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide," 97, pp. 203–211. doi:10.1016/j.cej.2003.04.001.

Kalarivalappil, V. *et al.* (2016) "Pd Loaded TiO2 Nanotubes for the Effective Catalytic Reduction of p-Nitrophenol," *Catalysis Letters*, 146(2), pp. 474–482. doi:10.1007/s10562-015-1663-8.

Karaolia, P. *et al.* (2018) "Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO2 composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters," *Applied Catalysis B: Environmental*, 224(July 2017), pp. 810–824. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.020.

Keihan, A.H. *et al.* (2017) "Pd nanoparticle loaded TiO2semiconductor for photocatalytic degradation of Paraoxon pesticide under visible-light irradiation," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(22), pp. 16718–16727. doi:10.1007/s10854-017-7585-z.

Khaki, M.R.D. *et al.* (2017) "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review," *Journal of Environmental Management*, 198, pp. 78–94. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.099.

Khalaf, S. *et al.* (2019) "Photodegradation using TiO2-activated borosilicate tubes," *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), pp. 19025–19034. doi:10.1007/s11356-018-2858-5.

Kirilov, M. *et al.* (2006) "Effects of Ag and Pd modifications of TiO2 on the photocatalytic degradation of p-chlorophenol in aqueous solution," *Chemical Technology*, pp. 343–348.

Kisch, H. (2013) "Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects," *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(3), pp. 812–847. doi:10.1002/anie.201201200.

Kitazawa, S. and Yamamoto, S. (2010) "Preparation of functional TiO2 films by pulsed laser deposition on proper substrates," in Castello, G.K. (ed.) *Handbook of photocatalysts: preparation, structure and applications*. Nova Science Publishers, pp. 53–107.

Krittayavathananon, A. *et al.* (2020) "Elucidating the unexpected electrocatalytic activity of nanoscale PdO layers on Pd electrocatalysts towards ethanol oxidation in a basic solution," *Sustainable Energy and Fuels*, 4(3), pp. 1118–1125. doi:10.1039/c9se00848a.

Kumar, S.G. and Devi, L.G. (2011) "Review on modified TiO2 photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics," *Journal of Physical Chemistry A*, 115(46), pp. 13211–13241. doi:10.1021/jp204364a.

Kusiak-Nejman, E. and Morawski, A.W. (2019) "TiO 2 /graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, 253(September 2018), pp. 179–186. doi:10.1016/j.apcatb.2019.04.055.

Lance, R. and Tate, J. (2018) "Optical Analysis of Titania: Band Gaps of Brookite, Rutile and Anatase," *Bachelor Thesis Department of Physics Oregon State University*, p. 24.

Lee, H. *et al.* (2015) "Photo-oxidation activities on Pd-doped TiO2 nanoparticles: Critical PdO formation effect," *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, pp. 20–26. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.061.

Lee, H. *et al.* (2019) "Phenol degradation catalyzed by metal oxide supported porous carbon matrix under UV irradiation," *Journal of Water Process Engineering*, 31(February), p. 100869. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100869.

Lee, M.S. *et al.* (2005) "Synthesis of TiO2 particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity," *Catalysis Today*, 101(3-4 SPEC. ISS.), pp. 283–290. doi:10.1016/j.cattod.2005.03.018.

Li, L., Liu, C. yan and Liu, Y. (2009) "Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO2(R) nanorods induced by UV and visible light," *Materials Chemistry and Physics*, 113(2–3), pp. 551–557. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.08.009.

Lin, W.-C. and Lin, Y.-J. (2012) "Effect of Vanadium(IV)-Doping on the Visible Light-Induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation," *Environmental Engineering Science*, 29(6), pp. 447–452. doi:10.1089/ees.2010.0350.

Lindsey, M.E. and Tarr, M.A. (2000) "Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid," *Water Research*, 34(8), pp. 2385–2389. doi:10.1016/S0043-1354(99)00391-7.

Lionello, D.F. *et al.* (2017) "Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania," *Journal of Physical Chemistry C*, 121(40), pp. 22576–22586. doi:10.1021/acs.jpcc.7b09054.

Litter, M.I. (2005) "Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.," in Boule, P.; Bahnemann, D.W.; Robertson, P.K.J. (ed.) *Environmental Photochemistry Part II. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 2*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/b138188.

Liu, J. *et al.* (2017) "Enhanced visible-light photocatalytic activity of carbonate-doped anatase TiO2 based on the electron-withdrawing bidentate carboxylate linkage," *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, pp. 642–652. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.057.

Liu, L. *et al.* (2013) "Multifunctional graphene oxide-TiO2-Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, 261, pp. 214–223. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.034.

Liu, X. *et al.* (2014) "Ti 3+ self-doped TiO2-x anatase nanoparticles via oxidation of TiH2 in H2 O2," *Catalysis Today*, 225, pp. 80–89. doi:10.1016/j.cattod.2013.08.025.

Llano, B. *et al.* (2014) "Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, pp. 389–395. doi:10.1016/j.apcatb.2013.12.039.

Long, Z. *et al.* (2020) "Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water," *Journal of Hazardous Materials*, 395(March), p. 122599. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122599.

López-Pacheco, I.Y. *et al.* (2019) "Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects," *Science of the Total Environment*, 690, pp. 1068–1088. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.052.

Low, J. *et al.* (2017) "Heterojunction Photocatalysts," *Advanced Materials*, 29(20), pp. 1–20. doi:10.1002/adma.201601694.

Luo, Y. *et al.* (2014) "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Science of the Total Environment*, 473–474, pp. 619–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Luttrell, T. *et al.* (2015) "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films," *Scientific Reports*, 4, pp. 1–8. doi:10.1038/srep04043.

Lv, T. *et al.* (2018) "Boosted visible-light photodegradation of methylene blue by V and Co co-doped TiO2," *Materials*, 11(10). doi:10.3390/ma11101946.

Mai, J. *et al.* (2015) "Characterization and enhanced visible-light photocatalytic properties of {001} facets-exposed Tio2 -reduced graphene oxide nanocomposites," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(7), pp. 4870–4876. doi:10.1166/jnn.2015.9842.

Maicu, M. *et al.* (2011) "Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO2 for the photocatalytic decomposition of phenol," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217(2–3), pp. 275–283. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.10.020.

Maicu, M *et al.* (2011) "Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Comparative study of the photodeposition of Pt , Au and Pd on pre-sulphated TiO 2 for the photocatalytic decomposition of phenol," *"Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry,"* 217(2–3), pp. 275–283. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.10.020.

Malato, S. *et al.* (2016) "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, pp. 15–23. doi:10.1016/j.mssp.2015.07.017.

Manassero, A., Satuf, M.L. and Alfano, O.M. (2017) "Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO2: Comparative efficiency evaluation," *Chemical Engineering Journal*, 326, pp. 29–36. doi:10.1016/j.cej.2017.05.087.

Martin, M. V *et al.* (2016) "Combination of sunlight, oxidants, and Ce- doped TiO 2 for phenol degradation," *Environmental Science and Pollution Research* [Preprint]. doi:10.1007/s11356-016-6258-4.

Martin, M. V. *et al.* (2017) "Combination of sunlight, oxidants, and Ce-doped TiO2 for phenol degradation," *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), pp. 6013–6021. doi:10.1007/s11356-016-6258-4.

Martin, M. V., Alfano, O.M. and Satuf, M.L. (2019a) "Cerium-doped TiO2 thin films: Assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microreactor," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6). doi:10.1016/j.jece.2019.103478.

Martin, M. V., Alfano, O.M. and Satuf, M.L. (2019b) "Cerium-doped TiO2 thin films: Assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microreactor," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6). doi:10.1016/j.jece.2019.103478.

Martin, M. V, Villabrille, P.I. and Rosso, J.A. (2015) "The influence of Ce doping of titania on the photodegradation of phenol." doi:10.1007/s11356-015-4667-4.

Martínez, I., Soto, J. and Lahora, A. (2020) "Antibióticos como contaminantes emergentes. Riesgo ecotoxicológico y control en aguas residuales y depuradas," *Revista científica de ecología y medio ambiente*, 29(3), pp. 1–9.

Mason, C.F. (1996) *Biology of Freshwater Pollution*. 3rd ed. London: England Longman.

Miranda-García, N. *et al.* (2011) "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO 2 in a solar pilot plant," *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3–4), pp. 294–301. doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.030.

Miyagawa, Shinichi;Sato, Tomomi; Iguchi, T. (2016) *Handbook of Hormones*. Edited by K. Takei, Y :Ando, H.; Tsutsui. Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-801028-0.00243-9.

Mushirobira, Y. *et al.* (2021) "Expression profiles of hepatic vitellogenin and gonadal zona pellucida subtypes in gray mullet (Mugil cephalus) with 17α-ethinylestradiol-induced gonadal abnormality," *Aquatic Toxicology*, 237(May), p. 105863. doi:10.1016/j.aquatox.2021.105863.

NEPIS United States Environmental Protection Agency (2016) "Phenol 108-95-2."

Nguyen, C.H., Fu, C.C. and Juang, R.S. (2018) "Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways," *Journal of Cleaner Production*, 202, pp. 413–427. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.110.

Nie, M. *et al.* (2021) "Study on the catalytic performance of Pd/TiO2 electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9), pp. 6441–6447. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.135.

NIST (2000) *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, National Institute of Standards and Technology*, *Standard Reference Database Number 20*. doi:10.18434/T4T88K.

ONU (2017) *Aguas residuales: El recurso desaprovechado.*, *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos Evaluación de los Recursos Hídricos (WWAP), UNESCO.* París.

Palacio, M. *et al.* (2017) "Journal of Environmental Chemical Engineering Selective photodegradation of phenol in the presence of a commercial humic acid," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), pp. 5540–5546. doi:10.1016/j.jece.2017.10.021.

Pastrana-Martínez, L.M. *et al.* (2018) "Photocatalytic activity of functionalized nanodiamond-TiO 2 composites towards water pollutants degradation under UV/Vis irradiation," *Applied Surface Science*, 458(July), pp. 839–848. doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.102.

Peña-Guzmán, C. *et al.* (2019) "Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature," *Journal of Environmental Management*, 237(February), pp. 408–423. doi:10.1016/j.jenvman.2019.02.100.

Pennycook, S.J. and Nellist, P.D. (2011) *Scanning Transmission Electron microscopy*. Edited by S.J. Pennycook and P.D. Nellist. New York: Springer. doi:10.1007/978-1-4419-7200-2.

Perini, L. *et al.* (2015) "Metal-support interaction in platinum and palladium nanoparticles loaded on nitrogen-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction," *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(2), pp. 1170–1179. doi:10.1021/am506916y.

Pozzo, R.L., Baltanás, M.A. and Cassano, A.E. (1997) "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art," *Catalysis Today*, 39(3), pp. 219–231. doi:10.1016/S0920-5861(97)00103-X.

Rahimi, N., Pax, R.A. and Gray, E.M.A. (2016) "Review of functional titanium oxides. I: TiO2 and its modifications," *Progress in Solid State Chemistry*, 44(3), pp. 86–105. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002.

Ren, F. *et al.* (2015) "Enhanced photocatalytic oxidation of propylene over V-doped TiO2 photocatalyst: Reaction mechanism between V5+ and single-electron-trapped oxygen vacancy," *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, pp. 160–172. doi:10.1016/j.apcatb.2015.03.050.

Ren, W. *et al.* (2007) "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO2," *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3–4), pp. 138–144. doi:10.1016/j.apcatb.2006.06.015.

Rodriguez, J. *et al.* (2005) "Capítulo 9-El fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones," in *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, pp. 129–145.

Rodríguez, S.M. *et al.* (2004) "Engineering of solar photocatalytic collectors," *Solar Energy*, 77(5), pp. 513–524. doi:10.1016/j.solener.2004.03.020.

Rossi, L. *et al.* (2021) "V-doped TiO2 photocatalysts and their application to pollutant degradation," *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), pp. 24112–24123. doi:10.1007/s11356-021-12339-5.

Safajou, H. *et al.* (2017) "Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO2 nanocomposites: TiO2 nanowires versus TiO2 nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, pp. 423–432. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.078.

Sakthivel, S. and Kisch, H. (2003a) "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(40), pp. 4908–4911. doi:10.1002/anie.200351577.

Sakthivel, S. and Kisch, H. (2003b) "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(40), pp. 4908–4911. doi:10.1002/anie.200351577.

Sangiorgi, N. *et al.* (2017) "Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials," *Optical Materials*, 64, pp. 18–25. doi:10.1016/j.optmat.2016.11.014.

Santiago, D.E. *et al.* (2018) "TiO2-based (Fe3O4, SiO2, reduced graphene oxide) magnetically recoverable photocatalysts for imazalil degradation in a synthetic wastewater," *Environmental Science and Pollution Research*, 25(28), pp. 27724–27736. doi:10.1007/s11356-018-1586-1.

Sarngan, P.P., Lakshmanan, A. and Sarkar, D. (2022) "Influence of Anatase-Rutile Ratio on Band Edge Position and Defect States of TiO2 Homojunction Catalyst," *Chemosphere*, 286(P2), p. 131692. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131692.

Satuf, M.L. *et al.* (2019) "Simple method for the assessment of intrinsic kinetic constants in photocatalytic microreactors," *Applied Catalysis B: Environmental*, 241(June 2018), pp. 8–17. doi:10.1016/j.apcatb.2018.09.015.

Scanlon, D.O. *et al.* (2013) "Band alignment of rutile and anatase TiO2," *Nature Materials*, 12(9), pp. 798–801. doi:10.1038/nmat3697.

Schneider, J. *et al.* (2014) "Understanding TiO2photocatalysis: Mechanisms and materials," *Chemical Reviews*, 114(19), pp. 9919–9986. doi:10.1021/cr5001892.

Selishchev, D. *et al.* (2021) "Surface modification of TiO2 with Pd nanoparticles for enhanced photocatalytic oxidation of benzene micropollutants," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612(November 2020), p. 125959. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125959.

Serpone, N. (1997) "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 104(1–3), pp. 1–12. doi:10.1016/S1010-6030(96)04538-8.

Shen, C. *et al.* (2017) "Green synthesis and enhanced photocatalytic activity of Ce-doped TiO2nanoparticles supported on porous glass," *Particuology*, 34, pp. 103–109. doi:10.1016/j.partic.2017.01.007.

Shi, L. *et al.* (2016) "A novel ammonia complex-assisted ion-exchange strategy to fabricate heterostructured PdO/TiO2 nanorods with enhanced photocatalytic activities," *Journal of Nanoparticle Research*, pp. 1–10. doi:10.1007/s11051-016-3670-0.

Siegel, R. and Howell, J. (2002) *Thermal Radiation Heat Transfer*. Fourth ed. New York: Taylor and Francis.

Sillanpää, M., Ncibi, M.C. and Matilainen, A. (2018) "Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review," *Journal of Environmental Management*, 208, pp. 56–76. doi:10.1016/j.jenvman.2017.12.009.

Smith, P.G. and Scott, J.S. (2005) *Dictionary of water and waste management*. Second. London: Elsevier Butterworth-Heinemann. IWA Publishing.

Su, R. *et al.* (2012) "Promotion of phenol photodecomposition over TiO 2 Using Au, Pd, and Au-Pd nanoparticles," *ACS Nano*, 6(7), pp. 6284–6292. doi:10.1021/nn301718v.

Sun, Z. *et al.* (2013) "Nanostructured few-layer graphene with superior optical limiting properties fabricated by a catalytic steam etching process," *Journal of Physical Chemistry C*, 117(22), pp. 11811–11817. doi:10.1021/jp401736n.

Sutrisno, H., Ariswan and Purwaningsih, D. (2016) "Effect of V dopant on physicochemical properties of vanadium-doped anatase synthesized via simple reflux technique," *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, 48(1), pp. 82–93. doi:10.5614/j.math.fund.sci.2016.48.1.8.

The European Parlament and the Council of the EU (2000) *Directive 2000/60/EC*. European Union: Official Journal of the European Communities.

Thommes, M. *et al.* (2015a) "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), pp. 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.

Thommes, M. *et al.* (2015b) "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), pp. 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.

Torres, N.H. *et al.* (2021) "Environmental aspects of hormones estriol, 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol: Electrochemical processes as next-generation technologies for their removal in water matrices," *Chemosphere*, 267. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128888.

Tura, J.M. *et al.* (1988) "XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods," *Surface and Interface Analysis*, 11(8), pp. 447–449. doi:10.1002/sia.740110807.

Vasilić, R. *et al.* (2015) "One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO2 coatings," *Materials Chemistry and Physics*, 151(February), pp. 337–344. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.11.077.

Vedhanayagam, M. *et al.* (2020) "Polymethyl methacrylate (PMMA) grafted collagen scaffold reinforced by PdO–TiO2 nanocomposites," *Materials Science and Engineering C*, 108, p. 110378. doi:10.1016/j.msec.2019.110378.

Velardi, L. *et al.* (2021) "Synthesis and doping of TiO2 thin films via a new type of laser plasma source," *Vacuum*, 184(November 2020), p. 109890. doi:10.1016/j.vacuum.2020.109890.

Veziroglu, S. *et al.* (2020) "PdO nanoparticles decorated TiO2 film with enhanced photocatalytic and self-cleaning properties," *Materials Today Chemistry*, 16. doi:10.1016/j.mtchem.2020.100251.

Vikrant, K. *et al.* (2019) "Recent advancements in photocatalyst-based platforms for the destruction of gaseous benzene: Performance evaluation of different modes of photocatalytic operations and against adsorption techniques," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 41, p. 100316. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2019.08.003.

Voigt, M. and Jaeger, M. (2017a) "On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products – A kinetic study," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 5(February), pp. 131–140. doi:10.1016/j.scp.2016.12.001.

Voigt, M. and Jaeger, M. (2017b) "On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products – A kinetic study," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 5(May), pp. 131–140. doi:10.1016/j.scp.2016.12.001.

Voigt, M., Savelsberg, C. and Jaeger, M. (2018) "Identification of Pharmaceuticals in The Aquatic Environment Using HPLC-ESI-Q-TOF-MS and Elimination of Erythromycin Through Photo-Induced Degradation," *Journal of Visualized Experiments*, (138), pp. 1–11. doi:10.3791/57434.

Wang, T. *et al.* (2019) "Hydrothermal preparation of Ag-TiO 2 -reduced graphene oxide ternary microspheres structure composite for enhancing photocatalytic activity," *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 112(June 2018), pp. 128–136. doi:10.1016/j.physe.2018.10.033.

Wang, X. *et al.* (2014) "The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol," *Journal of Catalysis*, 310, pp. 100–108. doi:10.1016/j.jcat.2013.04.022.

Wang, Y. *et al.* (2015) "Photochemical degradation of phenol solutions on Co3O4 nanorods with sulfate radicals," *Catalysis Today*, 258, pp. 576–584. doi:10.1016/j.cattod.2014.12.020.

Weerachawanasak, P. *et al.* (2015) "Surface functionalized TiO2 supported Pd catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol," *Catalysis Today*, 250, pp. 218–225. doi:10.1016/j.cattod.2014.06.005.

Wenderich, K. and Mul, G. (2016) "Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review," *Chemical Reviews*, 116(23), pp. 14587–14619. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00327.

Werfel, F. and Brümmer, O. (1983) "Corundum Structure Oxides Studied by XPS," *Physica Scripta*, 28(1), pp. 92–96. doi:10.1088/0031-8949/28/1/013.

Wiranwetchayan, O. *et al.* (2020) "Effect of polymeric precursors on the properties of TiO2 films prepared by sol-gel method," *Materials Chemistry and Physics*, 240(June 2019), p. 122219. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122219.

Wu, Z. *et al.* (2009) "Relationship between Pd oxidation states on TiO2 and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide," *Chemosphere*, 77(2), pp. 264–268. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.07.060.

Xekoukoulotakis, N.P. *et al.* (2010) "UV-A/TiO2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity," *Catalysis Today*, 151(1–2), pp. 29–33. doi:10.1016/j.cattod.2010.01.040.

Xu, Y. *et al.* (2016) "Pd-catalyzed instant hydrogenation of TiO2 with enhanced photocatalytic performance," *Energy and Environmental Science*, 9(7), pp. 2410–2417. doi:10.1039/c6ee00830e.

Xu, Y. hua *et al.* (2006) "Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania," *Applied Surface Science*, 252(24), pp. 8565–8570. doi:10.1016/j.apsusc.2005.11.072.

Yamakata, A., Vequizo, J.J.M. and Matsunaga, H. (2015) "Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO2 Powders," *Journal of Physical Chemistry C*, 119(43), pp. 24538–24545. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09236.

Yan, J. *et al.* (2020) "Synthesis of TiO2/Pd and TiO2/PdO Hollow Spheres and Their Visible Light Photocatalytic Activity," *International Journal of Photoenergy*, 2020. doi:10.1155/2020/4539472.

Yan, Y. *et al.* (2017) "Adjustment and Matching of Energy Band of TiO2-Based Photocatalysts by Metal Ions (Pd, Cu, Mn) for Photoreduction of CO2 into CH4," *Journal of Physical Chemistry C*, 121(2), pp. 1089–1098. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07180.

Yang, X. *et al.* (2021) "Fouling of TiO2 induced by natural organic matters during photocatalytic water treatment: Mechanisms and regeneration strategy," *Applied Catalysis B: Environmental*, 294(April), p. 120252. doi:10.1016/j.apcatb.2021.120252.

Yap, H.C. *et al.* (2019) "A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants," *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), pp. 601–628. doi:10.1007/s13762-018-1961-y.

Ye, K. *et al.* (2019) "An ultrathin carbon layer activated CeO2 heterojunction nanorods for photocatalytic degradation of organic pollutants," *Applied Catalysis B: Environmental*, 259(August). doi:10.1016/j.apcatb.2019.118085.

Ye, Y. *et al.* (2019) "Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO2 nanotube array," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371(November 2018), pp. 216–222. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.11.012.

Young, B.J. *et al.* (2020) "Effects of 17α-ethinylestradiol on sex ratio, gonadal histology and perianal hyperpigmentation of Cnesterodon decemmaculatus (Pisces, Poeciliidae) during a full-lifecycle exposure," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 205(June). doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111176.

Young, M.S. (2011) "Extraction and Cleanup Protocols for LC-MS / MS Multiresidue Determination of Veterinary Drugs in Tissue and Milk Samples," pp. 1–28.

Yu, J.H. *et al.* (2019) "Oxidation state and structural studies of vanadium-doped titania particles for the visible light-driven photocatalytic activity," *Applied Surface Science*, 472, pp. 46–53. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.125.

Zacarías, S.M. *et al.* (2012) "Efficiency evaluation of different TiO 2 coatings on the photocatalytic inactivation of airborne bacterial spores," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(42), pp. 13599–13608. doi:10.1021/ie3009956.

Zacarías, S.M. *et al.* (2021) "Design and performance evaluation of a photocatalytic reactor for indoor air disinfection," *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), pp. 23859–23867. doi:10.1007/s11356-020-11663-6.

Zakersalehi, A., Nadagouda, M. and Choi, H. (2013) "Suppressing NOM access to controlled porous TiO 2 particles enhances the decomposition of target water contaminants," 41, pp. 79–82.

Zarhri, Z. *et al.* (2020) "Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO2 thin films: Experiment and DFT TB-mbj," *Journal of Alloys and Compounds*, 819. doi:10.1016/j.jallcom.2019.153010.

Zhang, J. *et al.* (2014) "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), pp. 20382–20386. doi:10.1039/c4cp02201g.

Zhao, Q. *et al.* (2019) "Study of PdO species on surface of TiO2 for photoreduction of CO2 into CH4," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384(April), p. 112032. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112032.

Zhong, J., Chen, F. and Zhang, J. (2010) "Carbon-deposited TiO2: Synthesis, characterization, and visible photocatalytic performance," *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), pp. 933–939. doi:10.1021/jp909835m.

Zhou, K. *et al.* (2011) "Preparation of graphene-TiO2 composites with enhanced photocatalytic activity," *New Journal of Chemistry*, 35(2), pp. 353–359. doi:10.1039/c0nj00623h.

Zhou, M. *et al.* (2018) "Pt nanocrystallines/TiO2 with thickness-controlled carbon layers: Preparation and activities in CO oxidation," *Chinese Chemical Letters*, 29(6), pp. 787–790. doi:10.1016/j.cclet.2018.03.010.

Zhou, W. *et al.* (2014) "PdO/TiO2 and Pd/TiO2 heterostructured nanobelts with enhanced photocatalytic activity," *Chemistry - An Asian Journal*, 9(6), pp. 1648–1654. doi:10.1002/asia.201301638.

Zielińska-Jurek, A. and Hupka, J. (2014) "Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation," *Catalysis Today*, 230, pp. 181–187. doi:10.1016/j.cattod.2013.09.045.