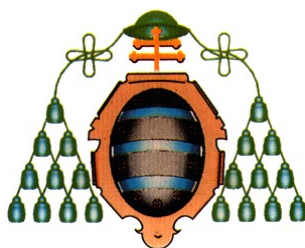


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

PROGRAMA DE DOCTORADO DE CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MATERIALES

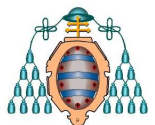


**FOTODEGRADACIÓN OXIDATIVA DE FENOL
CON CATALIZADORES $\text{TiO}_2\text{-C}$.
ANÁLISIS DE LA RESPUESTA FOTOQUÍMICA
DE LA FASE CARBONOSA**

TESIS DOCTORAL

LETICIA FERNÁNDEZ VELASCO

2012



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO ₂ -C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa.	Inglés: Phenol photo-oxidation on TiO ₂ -C catalysts. Exploring the photochemical response of the carbonaceous matrix.
2.- Autor	
Nombre: Leticia Fernández Velasco	
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

En esta tesis doctoral se ha investigado la fotocatalisis heterogénea como alternativa a los tratamientos convencionales para la degradación de fenol en disoluciones acuosas. Una forma de aumentar la eficiencia del proceso consiste en depositar el semiconductor sobre un material de carbono. Con el objetivo de dilucidar los diferentes fenómenos involucrados en la actividad fotocatalítica de estos composites, se procedió a la síntesis, caracterización y evaluación de la eficiencia de fotodegradación de catalizadores mixtos de óxido de titanio inmovilizado sobre diferentes materiales de carbono. Asimismo, y debido al carácter poroso de alguno de ellos, se realizó un estudio pormenorizado del proceso de adsorción, para diferenciar así la fracción de fenol adsorbida en el interior de la red porosa de la fotodegradada. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que la incorporación de una matriz carbonosa en la formulación del fotocatalizador repercute positivamente en la actividad fotocatalítica exhibida por el mismo, influyendo no solo sobre la velocidad y eficiencia de la eliminación de fenol de la disolución, sino también sobre el mecanismo preferencial seguido durante la oxidación del mismo, determinando el grado de mineralización alcanzado en la reacción. Adicionalmente, se ha observado que más allá de un efecto sinérgico entre ambas fases, algunos materiales de carbono presentan fotoactividad por sí mismos cuando son iluminados en un medio acuoso, siendo capaces de generar radicales hidroxilo, principales responsables del proceso de mineralización del contaminante. Estos resultados ofrecen nuevas perspectivas en el empleo de materiales de carbono en procesos de depuración de aguas.

RESUMEN (en Inglés)

In this work, photodegradation of phenol in aqueous solutions has been investigated as an alternative to conventional techniques for the abatement of phenol, a hazardous organic compound commonly present in industrial wastewaters. One way to increase the process efficiency consists on loading the photoactive specie (TiO₂) onto a carbon support. In order to elucidate the phenomena involved in the photocatalytic response of these materials, a thorough synthesis, characterization and photocatalytic performance evaluation of hybrid TiO₂-C composites using different carbon sources as supports were carried out. Additionally, and taking into account the porous nature of some of these materials, the individual contribution of adsorption and photocatalysis to the overall pollutant removal yield were evaluated. The results confirmed that the carbonaceous support does not only significantly modify the rate and efficiency of phenol removal from the solution but also influences the oxidation pathway, which determines the degree of mineralization achieved in the photocatalytic reaction. Moreover, and beyond the synergistic effect observed between the two photocatalyst components, some carbon materials have revealed their ability to generate hydroxyl radicals when exposed to UV light in aqueous media. This finding offers new perspectives for carbon materials and opens the door to explore innovative applications related with environmental applications.

ÍNDICE

<i>Lista de Figuras</i>	I
<i>Lista de Tablas</i>	III
<i>Lista de Símbolos y Abreviaturas</i>	V
<i>Agradecimientos</i>	IX
<i>Abstract</i>	XI
<i>Resumen</i>	XII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PROBLEMÁTICA DEL FENOL COMO CONTAMINANTE	3
1.1.1. PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DEL FENOL	4
1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	6
1.2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	8
1.2.2. ÓXIDO DE TITANIO	14
1.2.3. FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS TiO ₂ -C	17
1.2.3.1. TiO ₂ DOPADO CON CARBONO	18
1.2.3.2. MATERIALES DE CARBONO POROSOS COMO SOPORTE	19
1.2.3.3. COMPOSITES BASADOS EN OTRAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO	21
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	25
2.1. OBJETIVOS	27
2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA	28
3. EXPERIMENTAL	31
3.1. MATERIALES	33
3.1.1. CARBONES ACTIVADOS	33
3.1.2. ÓXIDO DE TITANIO	34
3.2. PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITES	35
3.2.1. COMPOSITES TiO ₂ -C CON BAJO DESARROLLO TEXTURAL	35
3.2.2. COMPOSITES TiO ₂ -C POROSOS	35
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	36
3.3.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	36

3.3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL	41
3.4. METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN	45
3.4.1. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN	46
3.4.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN CON PRE-ADSORCIÓN	46
3.5. FUENTES DE RADIACIÓN	49
4. RESULTADOS	51
4.1. TiO₂ SOPORTADO SOBRE MATERIALES DE CARBONO	53
4.1.1. COMPOSITES TiO ₂ -C No POROSOS	53
4.1.2. COMPOSITES TiO ₂ -C POROSOS	56
4.1.2.1. ADSORCIÓN	57
4.1.2.2. CARBONES ACTIVADOS COMO SOPORTE	61
4.1.2.3. ESPUMAS DE CARBONO COMO SOPORTE	64
Artículo I	67
Artículo II	81
Artículo III	89
Artículo IV	103
4.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE MATERIALES DE CARBONO	109
4.2.1. FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN	109
4.2.1.1. ESTUDIO DEL SOPORTE DE CARBONO	109
4.2.1.2. ESTUDIO DE OTROS CARBONES ACTIVADOS	113
4.2.2. FOTODEGRADACIÓN CON PRE-ADSORCIÓN	115
4.2.2.1. ESTUDIO DE LA MATRIZ CARBONOSA	121
Artículo V	127
Artículo VI	137
5. CONCLUSIONES	151
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
ANEXO I	173
ANEXO II	181

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	<i>Vertidos de fenol a aguas españolas en el año 2010: a) principales actividades contaminantes; b) principales comunidades autónomas emisoras.</i>	4
Figura 1.2	<i>Mecanismo de oxidación del fenol.</i>	5
Figura 1.3	<i>Espectro de absorción UV del fenol.</i>	6
Figura 1.4	<i>Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal de la corriente a tratar.</i>	7
Figura 1.5	<i>a) Etapas del proceso de fotocátalisis heterogénea en un semiconductor tipo n y, b) posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores.</i>	8
Figura 1.6	<i>Efecto de apantallamiento (en gris) en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.</i>	13
Figura 1.7	<i>Mecanismo de fotodegradación en las partículas de TiO₂.</i>	16
Figura 1.8	<i>Evolución del nº de publicaciones anuales desde 1970 recogidas por el Institute of Scientific Research (ISI Web of Knowledge) sobre utilización de materiales de carbono en aplicaciones fotocatalíticas, empleando como motores de búsqueda los términos “carbon” + “photocataly*”.</i>	17
Figura 1.9	<i>Ejemplos de los mecanismos propuestos para diferentes fotocatalizadores TiO₂-C: a) nanotubos de carbono, b) material de carbono actuando como fotosensibilizador y c) diagrama de energías de banda correspondiente a un composite TiO₂-grafito.</i>	22
Figura 3.1	<i>Esquema correspondiente a la obtención de composites no porosos (CSTiO₂) y esferas de óxido de titanio huecas (HSTiO₂).</i>	35
Figura 3.2	<i>Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC.</i>	36
Figura 3.3	<i>Clasificación de la BDDT de las isothermas de adsorción de gases.</i>	38
Figura 3.4	<i>Mecanismo de atrapamiento de radicales hidroxilo con DMPO para su detección y cuantificación por RPE.</i>	45
Figura 3.5	<i>Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de fotodegradación.</i>	46
Figura 3.6	<i>Etapas del procedimiento experimental en los experimentos de fotodegradación con pre-adsorción.</i>	47
Figura 3.7	<i>Configuraciones de los experimentos de fotodegradación con pre-adsorción: a) reactor concéntrico y, b) en carrusel.</i>	47
Figura 3.8	<i>Espectros de emisión de las lámparas empleadas: a) vapor de mercurio de alta presión, b) vapor de mercurio de baja presión y c) fluorescente.</i>	50

Figura 4.1	<i>Evolución de la concentración de fenol con el tiempo en ausencia de catalizador (fotólisis) y al ser irradiados los materiales CSTi, HSTi y P25.</i>	54
Figura 4.2	<i>Aspecto de la disolución tras el ensayo de fotodegradación en presencia de: a) TiO₂, b) composite TiO₂-C.</i>	56
Figura 4.3	<i>Relación entre las energías de desorción del proceso de fisi y quimisorción y el contenido en oxígeno de los CA.</i>	60
Figura 4.4	<i>Perfil de TPD-MS de la señal m/z 78 de la serie de carbones activados con contenido creciente en oxígeno, tras la adsorción de fenol.</i>	60
Figura 4.5	<i>Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de los soportes originales (AC y CF) y de sus correspondientes composites con óxido de titanio (ACTi y CFTi).</i>	64
Figura 4.6	<i>Fotografías de los materiales estudiados: carbón activado original (izquierda), composite (centro) y P25 (derecha).</i>	109
Figura 4.7	<i>Comparación del porcentaje de fenol eliminado en los ensayos de adsorción en oscuridad y fotocatalisis, con los materiales P25, QT_i y Q, a diferentes tiempos (10 y 360 min).</i>	111
Figura 4.8	<i>Isotermas de adsorción de CO₂ a 0°C de los carbones activados empleados.</i>	113
Figura 4.9	<i>Relación lineal para la determinación del rendimiento cuántico del fenol para aquella radiación con $\lambda \leq 254$ nm.</i>	117
Figura 4.10	<i>Pseudo-rendimiento cuántico (ϕ_{ps}) evaluado para distintos materiales de carbono, normalizado frente a la degradación fotolítica de fenol (ϕ).</i>	118
Figura 4.11	<i>Análisis de la composición de las cenizas del carbón activado Q por difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica. Las imágenes muestran la dispersión de los elementos inorgánicos mayoritarios de las cenizas sobre la matriz carbonosa.</i>	121
Figura 4.12	<i>Espectros de RPE del óxido de titanio comercial (P25), y del carbón activado original (Q) y tras su desmineralización (QD).</i>	124

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	<i>Reacciones en la superficie del TiO₂ irradiado.</i>	15
Tabla 3.1	<i>Principales características de las fuentes de luz UV utilizadas.</i>	49
Tabla 4.1	<i>Porcentajes de fenol eliminado en presencia de los carbones activados tras los experimentos de adsorción y fotodegradación.</i>	114
Tabla 4.2	<i>Parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C y de CO₂ a 0°C de los carbones activados Q y QD.</i>	122

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	factor pre-exponencial de la ecuación de la cinética de desorción tipo Arrhenius de segundo orden
Abs_{λ}	absorbancia a una longitud de onda λ
Abs_T	absorbancia total
AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente
ASTM	Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales
b	paso óptico
β	factor de afinidad adsorbato-adsorbente
BC	banda de conducción
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BV	banda de valencia
C	concentración
C_{BET}	parámetro de la ecuación BET
C_f	concentración de fenol en la disolución
CA	carbón activado
CI	carbono inorgánico
COT	carbono orgánico total
CT	carbono total
CVD	deposición química en fase vapor
d_p	diámetro de partícula
DFT	teoría del funcional de la densidad
DMPO	5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido
DR	Dubinin-Radushkevich
DTG	primera derivada de una curva termogravimétrica
DTP	desorción térmica programada
e^-	electrón
ϵ_f	coeficiente de extinción molar del fenol
ϵ_{λ}	coeficiente de extinción molar a una longitud de onda λ
E_0	energía característica de adsorción en la ecuación DR
E°	potencial redox estándar
E_d	energía de desorción
E_G	banda de energía prohibida o <i>band gap</i>
EAA	espectroscopia de absorción atómica

EDX	espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
ENH	electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos
E-PRTR	Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
ERD	espectroscopia de reflectancia difusa
f_R	factor R: cociente entre las constantes cinéticas aparentes de los procesos de fotodegradación en presencia y ausencia de carbón activado.
$f(w)$	distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro
ϕ	rendimiento cuántico
ϕ_{ps}	pseudo-rendimiento cuántico
h	constante de Planck
h^+	hueco
HPLC	cromatografía líquida de alta resolución
I_A	flujo de fotones absorbido por la muestra
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
k	constante cinética del proceso de fotocatalisis
k_{ab}	constante de absorción
k_{ap}	constante cinética aparente
k_s	constante de dispersión
K	constante cinética del proceso de adsorción
λ	longitud de onda
m/z	relación masa/carga del ión
MS	espectroscopia de masas
n_m	moles de gas adsorbido en la monocapa
$n(p)$	cantidad de gas adsorbido a la presión p
N	nº de moles degradados
NLDFT	teoría del funcional de la densidad no local
p	presión
p_0	presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida
p/p_0	presión parcial
pH_{PZC}	pH del punto de carga cero
pK_a	logaritmo negativo de la constante de disociación ácida K_a
ppm	partes por millón (mg/dm^3)
P	flujo radiante
PAO	procesos avanzados de oxidación
PRTR-España	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
$q_{n,p}$	flujo de fotones incidente en el sistema irradiado

θ	fracción de la superficie del material recubierta por moléculas adsorbidas
r	velocidad de reacción
r^2	coeficiente de regresión lineal
r_h	velocidad de calentamiento
ρ	densidad
R	constante universal de los gases
R_L	reflectancia lumínica
RPE	resonancia paramagnética electrónica
S_{BET}	área superficial equivalente en la ecuación BET
SEM	microscopia electrónica de barrido
t	tiempo
T	temperatura
TAO	técnicas avanzadas de oxidación
TEM	microscopia electrónica de transmisión
TG	termogravimetría
u.a.	unidades arbitrarias
ν	frecuencia
UE	Unión Europea
UNE	Una Norma Española
UV	ultravioleta
V	volumen
V_{TOTAL}	volumen total de gas adsorbido
V_1	volumen inicial de actinómetro irradiado
V_3/V_2	factor de dilución empleado en la actinometría para la valoración con fenantrolina
Vis	visible
w	anchura de poro
w_{max}	anchura mayor de poro
w_{min}	anchura menor de poro
W	volumen de adsorbato condensado en los microporos en la ecuación DR
W_0	volumen total de los microporos accesibles al adsorbato en la ecuación DR
x	presión relativa p/p_0

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

Los Doctores M^a Concepción Ovín Ania y José Bernardo Parra Soto, bajo cuya dirección se ha efectuado el presente trabajo, no solo por el asesoramiento brindado durante su desarrollo, sino también por el estímulo y la confianza depositada en mí.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) por autorizar la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón y por la concesión de una beca predoctoral JAE, así como al Director de este centro.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de la acción integrada mediante la cual fue posible la realización de una estancia en la Faculdade de Ciências y Tecnología de la Universidade Nova de Lisboa. Quisiera agradecer a los Doctores Joao Carlos Lima e Isabel Fonseca su hospitalidad y la ayuda brindada durante esta estancia. Muito obrigada a todos los compañeros del grupo de fotoquímica por los buenos momentos que compartimos juntos.

A la Doctora Cathie Vix-Guterl por brindarme la oportunidad de hacer una estancia en el Institut de Science des Matériaux (CNRS) de Mulhouse. Muchas gracias a Sepi por toda su ayuda.

A los Doctores Claudio Minero, Valter Maurino y Enzo Laurenti por ayudarme a comprender mejor el mundo de la fotocatalisis, así como a mis compañeros durante mi estancia en la Università di Torino. Grazie mille!

Al Doctor José Rubén García por haber aceptado ser el tutor de esta tesis.

Al Doctor Julio A. Riba por facilitarme la obtención de las imágenes SEM-EDX de los carbones activados.

A todos aquellos que trabajan en el Instituto Nacional del Carbón porque de una u otra forma han hecho posible la realización de la presente memoria.

A mis compañeros del INCAR, especialmente aquellos con los que he compartido despacho, a Marta, Noelia, Elif...

A mis amigos.

Y como no, a mis padres.

ABSTRACT

The increasing contamination of wastewater streams by organic species refractory to conventional water treatment methods has promoted the development of new technologies capable of degrading these pollutants. In this regard, advanced oxidation processes have gained growing attention as emerging clean and efficient technologies for wastewater treatment, since they can promote the mineralization of the pollutant through the generation of highly oxidative species. Among them, heterogeneous photocatalysis offers a great potential due to several advantages: the breakdown of the pollutant is carried out at ambient conditions, the catalyst can be reused and atmospheric oxygen is used as oxidant. In this work, photodegradation of phenol in aqueous solutions has been investigated as an alternative for the abatement of this hazardous organic compound commonly present in industrial wastewaters.

One way to increase the efficiency of the process consists on loading the photoactive specie (TiO_2) onto a carbon support. The enhanced photo-activity observed between the two materials towards the photodegradation of a wide range of pollutants in aqueous phase is ascribed to different mechanisms depending on the nature and the loading of the carbonaceous matrix. In order to elucidate the phenomena involved in the photocatalytic response of these materials, a thorough synthesis, characterization and photocatalytic performance evaluation of hybrid TiO_2 -C composites using different carbon sources as supports were carried out. Additionally, and taking into account the porous nature of some of these materials, the individual contributions of adsorption and photocatalysis to the overall pollutant removal yield were evaluated. For that purpose, phenol adsorption experiments were performed in the presence of activated carbons with varied surface chemistry.

The obtained results confirmed that the carbonaceous support does not only significantly modify the rate and efficiency of phenol removal from the solution but also influences the oxidation pathway, which determines the degree of mineralization achieved in the photocatalytic reaction. Moreover, and beyond the synergistic effect observed between the two photocatalyst components, some carbon materials have revealed their ability to generate hydroxyl radicals -main oxidant specie responsible for phenol mineralization- when exposed to UV light in aqueous media. It has also been observed that although the presence of mineral matter in the composition of the carbon material can be beneficial for the photocatalytic reaction, some pure carbon matrices have also shown their ability to form highly reactive species, highlighting their intrinsic photoreactivity. This finding offers new perspectives for carbon materials and opens the door to explore innovative applications related with environmental applications.

RESUMEN

Una de las mayores causas de contaminación de los recursos hídricos es la presencia de compuestos orgánicos tóxicos. El mayor problema que presentan estas sustancias es que se trata de moléculas refractarias cuya eliminación no es efectiva con las técnicas clásicas de depuración de aguas residuales. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado una serie de tecnologías basadas en la producción y uso de especies altamente oxidantes, capaces de interactuar y degradar casi cualquier tipo de contaminante, especialmente los compuestos recalcitrantes de naturaleza orgánica e inorgánica que con frecuencia se encuentran en las aguas residuales y que son resistentes a otros tipos de tratamientos. En esta tesis doctoral se ha investigado la fotocatalisis heterogénea como alternativa a los tratamientos convencionales para la degradación de fenol en disoluciones acuosas. La principal ventaja que presenta esta técnica es la mineralización del contaminante en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente.

Una forma de aumentar la eficiencia del proceso consiste en depositar el semiconductor sobre un material de carbono. El efecto sinérgico observado entre ambas fases en el proceso de fotodegradación en fase líquida tiene un origen distinto en función de la naturaleza y de la proporción de la matriz carbonosa incorporada. Con el objetivo de dilucidar los diferentes fenómenos involucrados en la actividad fotocatalítica de estos composites, se procedió a la síntesis, caracterización y evaluación de la eficiencia de fotodegradación de catalizadores mixtos de óxido de titanio inmovilizado sobre diferentes materiales de carbono. Asimismo, y debido al carácter poroso de alguno de ellos, se realizó un estudio pormenorizado del proceso de adsorción en carbones activados con diferente química superficial, para diferenciar así la fracción de fenol adsorbida en el interior de la red porosa de la fotodegradada.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto que la incorporación de una matriz carbonosa en la formulación del fotocatalizador repercute positivamente en la actividad fotocatalítica exhibida por el mismo, influyendo no solo sobre la velocidad y eficiencia de la eliminación de fenol de la disolución, sino también sobre el mecanismo preferencial seguido durante la oxidación del mismo, determinando el grado de mineralización alcanzado en la reacción. Adicionalmente, se ha observado que más allá de un efecto sinérgico entre ambas fases, algunos materiales de carbono presentan fotoactividad por sí mismos cuando son iluminados en un medio acuoso, siendo capaces de generar radicales hidroxilo, principales responsables del proceso de mineralización del contaminante. Además, si bien la presencia de cenizas en la composición del material de carbono puede conducir a un mayor rendimiento de fotodegradación, se ha confirmado la generación de especies reactivas en matrices carbonosas puras. Estos resultados ofrecen nuevas perspectivas en el empleo de materiales de carbono en procesos de depuración de aguas.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DEL FENOL COMO CONTAMINANTE

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la industria química y otras industrias relacionadas con ella está en forma de corrientes acuosas, que en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja como para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada como para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son extremadamente tóxicos y recalcitrantes, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias tales como la producción de resinas, nailon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, biocidas, etc. [FIEGE, 2007].

Hoy en día, la producción mundial de fenol está en torno a 7 millones de toneladas anuales. La mayor parte del mismo (~ 95 %) se sintetiza a partir de la alquilación de benceno y su posterior oxidación en medio ácido. No obstante, este proceso presenta algunas desventajas como un elevado impacto medioambiental, formación de intermedios explosivos (hidroperóxido de cumeno), múltiples etapas..., factores que dificultan la obtención de una elevada conversión para el proceso global, disminuyendo su rentabilidad económica. En la última década muchas investigaciones se han centrado en desarrollar nuevas rutas de obtención de fenol a partir de la oxidación de benceno en una única etapa, siendo necesario aún la mejora de la selectividad del proceso [MOLINARI, 2012]. En cuanto a su uso, más de una tercera parte se utiliza para la síntesis de bisfenol A, compuesto empleado especialmente en la producción de policarbonatos y resinas epoxy. El segundo consumidor es la producción de resinas fenólicas, y en tercer lugar, la síntesis de caprolactamo [FIEGE, 2007].

Los vertidos de fenol son especialmente dañinos para el medio ambiente debido a su toxicidad, y también a su repercusión sobre las bacterias presentes en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales, afectando a su funcionamiento. La presencia de fenol y otros compuestos aromáticos (denominados fenoles de manera conjunta) en aguas de Europa se encuentra documentada en el Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR) [E-PRTR, 2012], y en aguas de España en el correspondiente Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR-España) [PRTR-ESPAÑA, 2012]. Según datos del año 2009, la emisión directa e indirecta de fenoles a las aguas del conjunto de países pertenecientes a la Unión Europea (UE) fue de 662 toneladas métricas, de las que únicamente 49 kg se debieron a vertidos accidentales.

En lo que respecta a los vertidos de compuestos fenólicos en España, estos representan solo un 2 % del total europeo, y de ellos casi las tres cuartas partes (72 %) son debidas a la industria siderúrgica, altos hornos y a las refinerías de petróleo y gas. Además, y debido en parte a la proliferación de este tipo de actividades contaminantes en la zona, cabe destacar que en el año 2010,

y de acuerdo con el PRTR-España, Asturias fue la comunidad autónoma que más toneladas de fenol vertió al agua (Figura 1.1).

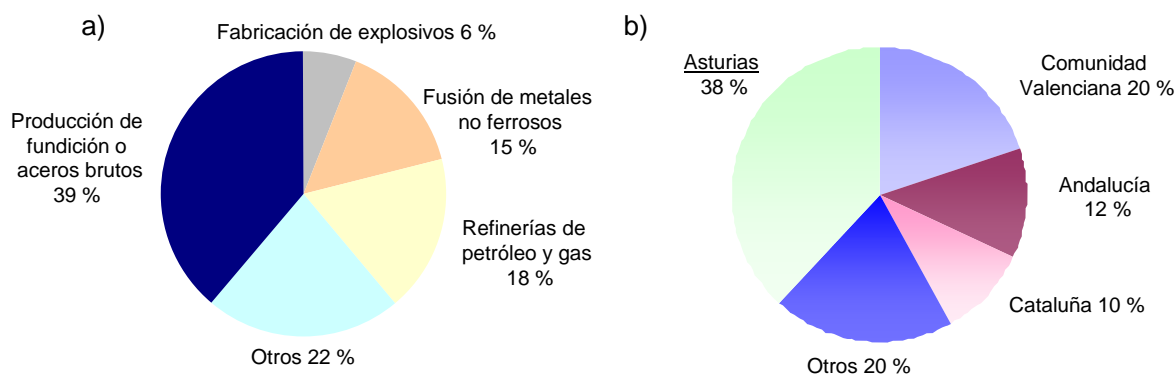


Figura 1.1. Vertidos de fenol a aguas españolas en el año 2010 [PRTR-ESPAÑA, 2012]: a) principales actividades contaminantes; b) principales comunidades autónomas emisoras.

Por otro lado, si el agua que contiene fenol se clora, aumenta su potencial tóxico ya que se forman clorofenoles, cuyos niveles permitidos en aguas potables son un orden de magnitud menores que los del fenol puesto que se degradan más lentamente que este. Estos compuestos dan olor y sabor a las aguas y son detectados a menudo en aguas residuales tratadas [MASQUÉ, 1993]. Su elevada toxicidad hace que sean considerados como contaminantes prioritarios por la AEMA (Agencia Europea de Medio Ambiente) [AEMA, 2012], y la EPA (Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos) [EPA, 2012].

El fenol es un contaminante que presenta una alta toxicidad, alta demanda de oxígeno (2,4 mg O₂/mg de fenol) y lenta biodegradabilidad. La EPA recomienda un límite de 1 µg/dm³ para el fenol en el agua embotellada y su concentración en ecosistemas acuáticos debe limitarse a 21 mg/dm³, con el propósito de proteger la salud de los posibles efectos adversos de la exposición al fenol a través del consumo de agua y organismos acuáticos contaminados. La Directiva Europea 80/778/CEE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano establece un límite de 0,5 µg/dm³ para el fenol.

1.1.1. PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN DEL FENOL

En los últimos años han emergido una serie de tecnologías destinadas a la eliminación completa de compuestos aromáticos persistentes de las aguas, siendo la degradación fotocatalítica una de las más prometedoras [BUSCA, 2008]. A este respecto, la fotocatalisis es una técnica que permite la mineralización completa de compuestos recalcitrantes, mejorando por tanto la tasa de depuración de las aguas residuales y la eficiencia global del proceso. Además y teniendo en cuenta las concentraciones típicas de efluentes fenólicos industriales: 28-3900 mg/dm³ en hornos de coque, 9-6800 mg/dm³ en procesos de conversión de carbón, 2-1250 mg/dm³ en la industria

petroquímica..., el tratamiento de las mismas mediante procesos biológicos exclusivamente se hace inviable [BUSCA, 2008].

El fenol es un contaminante que ha sido ampliamente estudiado, y cuya ruta de oxidación se conoce con bastante fiabilidad. Este compuesto se degrada fotocatalíticamente a través de radicales libres, según los mecanismos de reacción que se muestran en la Figura 1.2 [SANTOS, 2002].

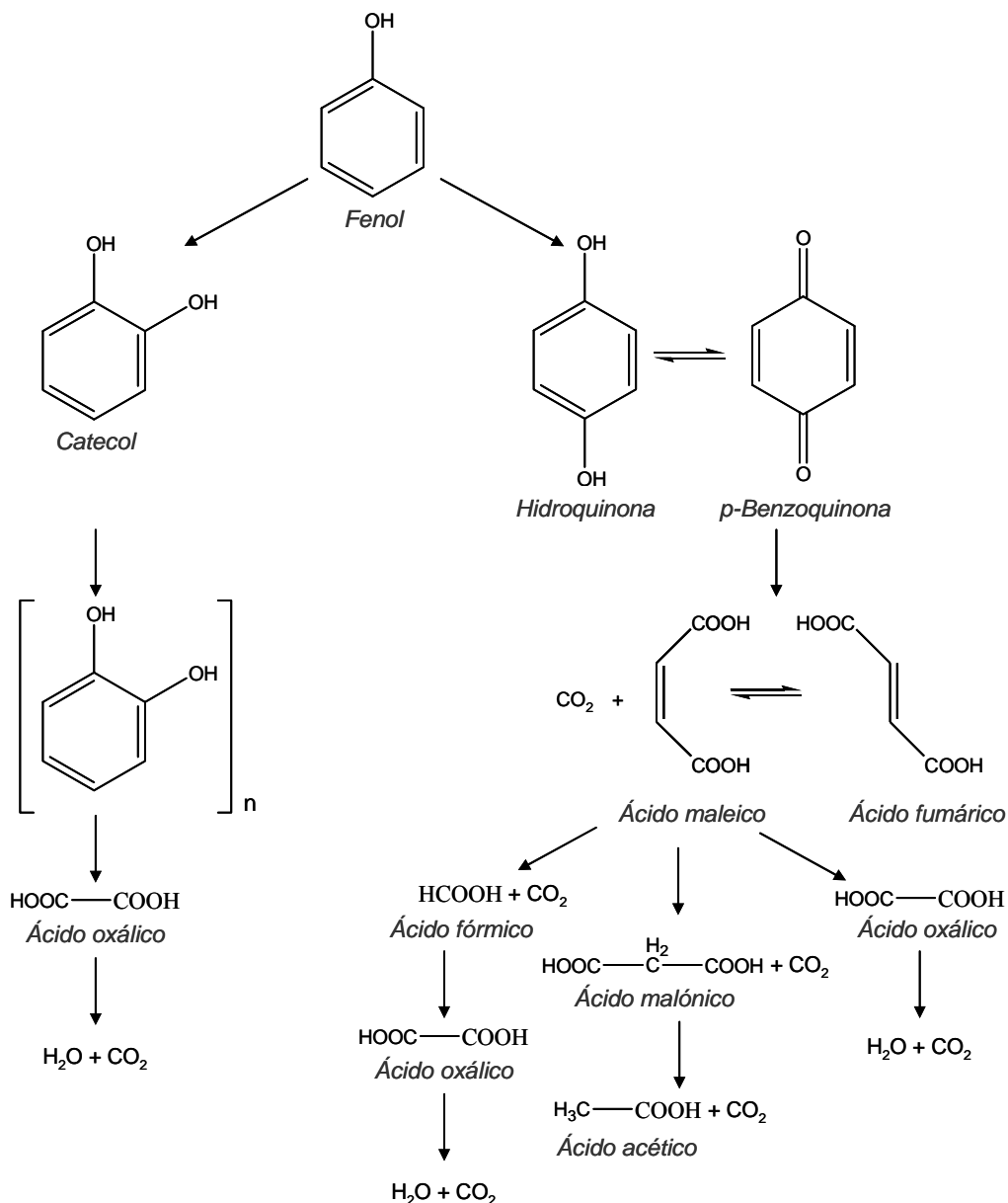


Figura 1.2. Mecanismo de oxidación del fenol [SANTOS, 2002].

Como se puede apreciar, la degradación de fenol puede dar lugar a una gran cantidad de productos intermedios. Entre los intermedios detectados mayoritariamente destacan algunos compuestos de naturaleza aromática como catecol, hidroquinona, p-benzoquinona, y ácidos orgánicos de cadena corta (i.e., ácido maleico, acético, malónico y oxálico), siendo estos últimos los más resistentes a la oxidación total a CO₂ y H₂O (mineralización). La ruta de oxidación del fenol a

través de la formación inicial de catecol da lugar a la aparición de menos productos intermedios, por lo que la mineralización total se produce más rápidamente. Por otro lado, la degradación a través de la formación del par hidroquinona/benzoquinona es un proceso mucho más complejo que da lugar a la aparición de una gran variedad de intermedios, lo cual dificulta la mineralización del fenol. Sería, por tanto, deseable potenciar la degradación de fenol a través de la formación de catecol mediante la preparación de catalizadores selectivos.

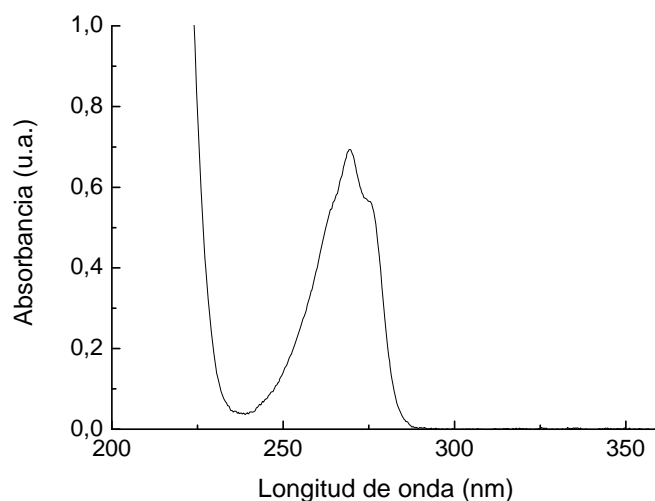


Figura 1.3. Espectro de absorción UV del fenol.

Teniendo en cuenta el espectro de absorción del fenol (Figura 1.3), que presenta un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 269 nm, este podría degradarse por efecto fotoquímico al ser irradiado con longitudes de onda del espectro UV en ausencia de catalizador (reacción fotolítica). No obstante, es preciso aclarar, que si bien mediante esta técnica se alcanzan elevados porcentajes de eliminación de fenol, el grado de mineralización alcanzado en la reacción global es muy bajo, por lo que se hace necesario el empleo de un fotocatalizador [CHUN, 2000].

1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

En los últimos años se ha producido una rápida evolución en el desarrollo de procesos alternativos más eficientes para la protección medioambiental basados en la destrucción química de los contaminantes. Estos métodos reciben el nombre de Procesos o Técnicas Avanzadas de Oxidación (PAO, TAO) y se basan en la generación de especies muy reactivas, habitualmente a través de procesos catalizados, capaces de degradar contaminantes recalcitrantes en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente.

Aunque de modo general se utilizan con la finalidad de mejorar la calidad de las aguas cuando el proceso de depuración convencional no consigue alcanzar el grado de descontaminación requerido por la legislación, también pueden usarse como tratamiento único en función de las características del agua a tratar. A este respecto, en la Figura 1.4 se muestra el intervalo de aplicación

de las diferentes tecnologías de tratamiento de aguas residuales dependiendo del caudal y de la carga orgánica de la corriente a purificar. Muchas de estas técnicas pueden utilizarse no sólo para depurar agua sino también para desinfectarla, al eliminar o inactivar bacterias y virus. Ofrecen la ventaja de destruir los contaminantes, en contraste con algunas técnicas convencionales, como la adsorción u otros tratamientos físicos como el *stripping* con aire, que sólo transfieren los contaminantes de una fase a otra. Como contrapunto, su principal problema radica en el alto coste de los reactivos requeridos (O_3 , H_2O_2 , luz UV...). Respecto a esta última, el uso de radiación solar como fuente de energía reduciría los costes.

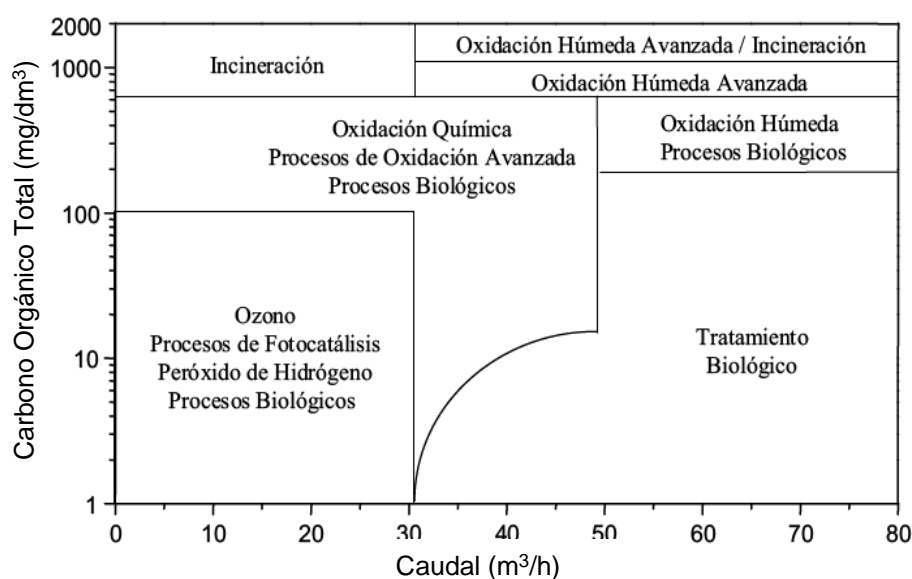


Figura 1.4. Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal de la corriente a tratar [BLESA, 2003].

Los PAO se basan en la producción y uso de especies altamente oxidantes, capaces de interaccionar y oxidar casi cualquier tipo de contaminante, especialmente los compuestos recalcitrantes de naturaleza orgánica e inorgánica que con frecuencia se encuentran en las aguas residuales (pesticidas, colorantes industriales, aceites...) y que son resistentes a otros tipos de tratamientos.

La especie oxidante de uso más habitual es el radical hidroxilo ($\bullet OH$), cuyo potencial estándar de oxidación ($E^{\circ} = + 2,8 \text{ V}$ vs electrodo normal de hidrógeno, ENH) sólo es superado por el par redox F^-/F_2 ($E^{\circ} = + 2,87 \text{ V}$ vs ENH) [LIDE, 2010]. En función del mecanismo de generación de los radicales $\bullet OH$ y de la utilización de agentes reactivos adicionales, pueden distinguirse diversos procesos dentro de los PAO, que a su vez se clasifican en dos grupos principales: fotoquímicos y no fotoquímicos. Tal y como indica su nomenclatura, los procesos fotoquímicos originan las especies potencialmente reactivas por medio de la luz, mientras que los segundos lo hacen a través de reactivos químicos o energías distintas de la luminosa.

1.2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El término fotocatalisis es definido por la IUPAC como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético” [BRASLAVSKY, 2007]. La radiación incidente pertenece a la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético, y actúa solamente como activador o inductor de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso. El material que se utiliza como fotocatalizador es un semiconductor, el cual se caracteriza por poseer una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco al ser irradiado con luz de una longitud de onda adecuada. Estos, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas (radicales hidroxilo, superóxido...), las cuales, junto con los huecos fotogenerados, pueden desencadenar la reacción química deseada, tal como la degradación de contaminantes.

Desde un punto de vista cuántico, los sólidos poseen diferentes niveles energéticos u orbitales deslocalizados que se extienden por toda la red tridimensional del material y que proceden de la combinación de los orbitales atómicos discretos de energía similar de los distintos átomos del sólido. Estos niveles electrónicos se agrupan en dos bandas energéticas, existiendo además entre ellas estados electrónicos no permitidos. La banda de mayor energía ocupada por electrones se denomina banda de valencia (BV) y la de menor energía sin electrones se conoce como banda de conducción (BC). El salto de energía entre ambas bandas se denomina banda de energía prohibida (E_G) o *band gap*, y su magnitud va a definir el comportamiento del sólido como conductor, aislante o semiconductor (oscilando entre 1-4 eV para los semiconductores) (Figura 1.5.b).

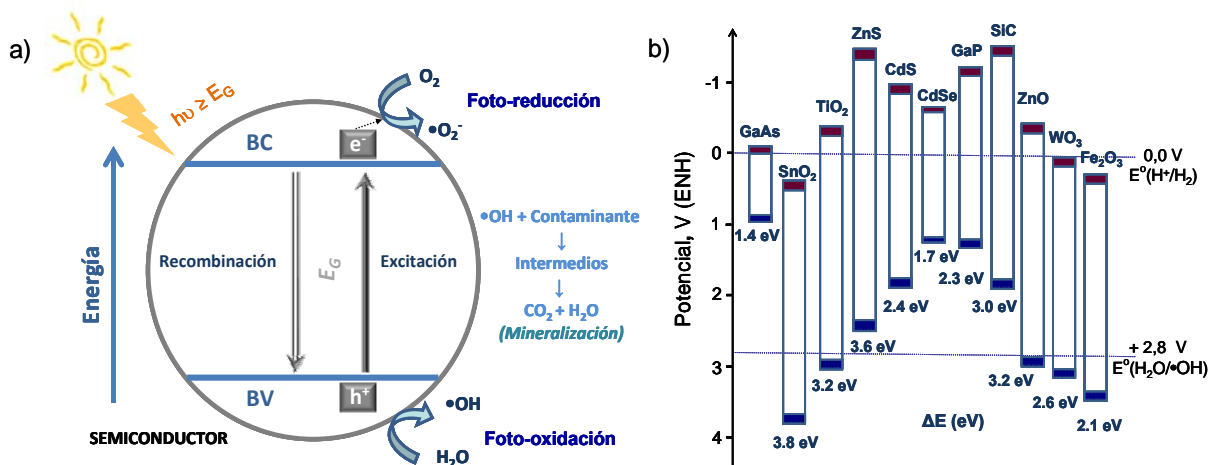


Figura 1.5. a) Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor tipo n, b) posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores (adaptado de GRÄTZEL, 2001) [ANIA, 2012].

En la Figura 1.5.a se muestra un esquema simplificado de la etapa de excitación por transferencia de cargas al emplear como fotocatalizador un semiconductor tipo n, como es el caso del

TiO₂ (óxido estudiado en esta tesis doctoral). Cuando sobre un semiconductor incide un fotón con energía igual o superior a la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción, se produce la promoción de uno de los electrones (e⁻) de la banda de valencia a la de conducción y se genera una carga formal positiva en la banda de valencia que recibe el nombre de hueco (h⁺). Ambos portadores de carga pueden moverse libremente en sus respectivas bandas y migrar rápidamente hacia la superficie de la partícula, donde pueden dar lugar a reacciones químicas. Esta separación de cargas induce un potencial redox en el material, ya que los huecos tienen capacidad oxidante, mientras que los electrones pueden tomar parte en reacciones de reducción.

En materiales conductores, como es el caso de los metales, estos pares e⁻/h⁺ se recombinan inmediatamente. Sin embargo, en los semiconductores el tiempo de vida medio de estas entidades es del orden de nanosegundos, de manera que una fracción de los mismos puede difundir hasta la superficie de la partícula del fotocatalizador participando en reacciones de oxidación o reducción. La capacidad de un semiconductor para llevar a cabo la transferencia de un electrón o un hueco fotogenerados a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato [RAJESHWAR, 1995]. El nivel de energía inferior de la banda de conducción se corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados, mientras que el nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los huecos. Por tanto desde un punto de vista termodinámico, una especie puede ser fotocatalíticamente reducida si su potencial redox está por debajo del potencial de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, u oxidada si tiene un potencial redox por encima del que presenta el hueco generado (Figura 1.5b).

Frecuentemente, las especies donantes de electrones capaces de reaccionar con los huecos fotogenerados son los grupos hidroxilo (OH⁻) presentes en la superficie del fotocatalizador, generando radicales •OH. La especie aceptora más habitual de los electrones excitados a la banda de conducción durante la irradiación es el O₂ (E⁰ = - 0,52 V vs ENH) que se reduce en el anión radical superóxido •O₂⁻ (E⁰ = + 0,89 V vs ENH).



Mediante procesos de recombinación química pueden formarse, a su vez, especies oxidantes de similar o mayor vida media, como es el caso del radical hidroperóxido (HO₂•) (E⁰ = + 0,88 V vs ENH) y del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (E⁰ = + 1,78 V vs ENH):

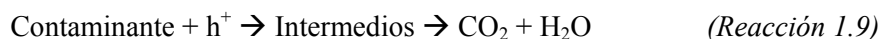




En resumen, la irradiación con un haz de luz de contenido energético apropiado sobre partículas semiconductoras es capaz de generar una serie de agentes oxidantes y reductores con suficiente vida media y reactividad para entrar en contacto con los contaminantes (inorgánicos y orgánicos) a través de la interfase sólido-fluido y proceder a su degradación. En el caso de contaminantes de naturaleza orgánica pueden provocar, incluso, su completa mineralización, siendo la reacción global:



Además, los huecos ($E^\circ = +2,53 \text{ V vs ENH}$) también pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminante adsorbidas en la superficie del catalizador:



El mecanismo de la reacción global suele implicar la intervención de especies intermedias procedentes de la transformación parcial del contaminante, cuya complejidad y número depende del tipo de molécula a degradar. Puesto que se trata de reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido, en la cinética global del proceso participarán las etapas típicas involucradas en un sistema heterogéneo: transporte de los reaccionantes desde el seno del medio de reacción y adsorción en la superficie del catalizador, reacción en la fase adsorbida y, por último, desorción de los productos desde la interfase al fluido. El principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación de los pares e^-/h^+ y la potenciación de la separación de los mismos a través de la interfase sólido-líquido, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre el potencial redox de las especies adsorbidas y el correspondiente a los niveles energéticos en los que se sitúen los pares e^-/h^+ generados en el semiconductor.

Parámetros de operación en los procesos fotocatalíticos

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en la reacción fotocatalítica y, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

Catalizador

Es evidente que la velocidad de una reacción fotocatalítica guardará una proporcionalidad directa con la concentración de catalizador empleada, si bien a partir de un valor límite esta dependencia es cada vez menos acusada, alcanzándose una meseta o *plateau*.

Esto es debido a que a partir de una determinada concentración, los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación -debidos a las partículas en suspensión- comienzan a hacerse significativos, impidiendo la completa iluminación del sólido. De hecho, en fotocatalisis heterogénea, concentraciones elevadas de catalizador pueden dar lugar a una disminución de la velocidad de reacción. Teniendo en cuenta lo anterior, es recomendable trabajar con una concentración de fotocatalizador cercana al punto donde se alcanza el estado estacionario. Este límite se corresponde con la cantidad máxima de semiconductor en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Es decir, la concentración óptima de fotocatalizador se corresponderá con la mínima cantidad del mismo para la que se obtiene la velocidad de reacción máxima. En el caso de óxidos de titanio con superficies específicas comprendidas entre 50-200 m²/g, la concentración óptima se encuentra en el intervalo 0,5-3,0 g/L, dependiendo de las características químicas y técnicas del sistema de radiación [KISCH, 2010].

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

- Propiedades cristalinas. Influyen principalmente sobre la generación de los pares e⁻/h⁺ y su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. Destacan el grado de cristalinidad del material, las fases cristalinas presentes y proporción de cada una de ellas, así como el tamaño de los cristales [TANAKA, 1991]. Debe entenderse también que la presencia de defectos en la estructura del cristal puede favorecer los procesos de recombinación, disminuyendo la eficiencia del proceso fotocatalítico [LANDSBERG, 1991].

- Propiedades texturales. Afectan especialmente al contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. Por regla general, la eficiencia del proceso aumenta en fotocatalizadores con un área superficial alta y distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica [MUROV, 1993].

Concentración del contaminante

La mayoría de las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética de acuerdo con las ecuaciones de tipo Langmuir- Hinshelwood [LAIDLER, 1996]:

$$r = \frac{dC}{dt} = - \frac{k K C}{1 + \sum K_i C_i} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

siendo i cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, k y K las constantes cinéticas de los procesos de fotocatalisis y adsorción, respectivamente, y C la concentración. De acuerdo a la ecuación, a medida que aumenta la concentración del contaminante se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. Los valores de las

constantes k y K están influenciados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, tipo de catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química).

Flujo radiante

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es directamente proporcional al flujo radiante P hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual la relación entre ambos parámetros disminuye siguiendo una relación $r \propto P^{1/2}$ [EGERTON, 1979]. Así, en el caso del TiO_2 , se ha determinado que para valores de flujo radiante de hasta 25 mW/cm^2 los electrones y huecos generados son consumidos preferentemente por los reactivos químicos más que por la velocidad de recombinación. En cambio, para intensidades mayores, la velocidad de recombinación es la etapa que controla el proceso [HERRMANN, 1999A]. Esto es debido a que cuanto más elevado es el flujo radiante, mayor será la concentración de pares e^-/h^+ generados, dando lugar a una mayor tasa de recombinación de los mismos puesto que la velocidad de este fenómeno sigue una cinética de segundo orden respecto a la concentración de los mismos. Además, y teniendo en cuenta que la recombinación e^-/h^+ es un proceso exotérmico, flujos radiantes excesivamente intensos pueden dar lugar a un aumento en la temperatura del fotocatalizador. Por lo tanto es importante evitar el uso de lámparas demasiado energéticas, en especial cuando se trabaja con fotorreactores pequeños [HERRMANN, 2010].

Presión de oxígeno

Generalmente, se asume que el O_2 se adsorbe en la superficie del catalizador a partir de la fase líquida, donde su concentración, de acuerdo a la ley de Henry, es proporcional a la de la fase gaseosa. El comportamiento del oxígeno como aceptor de electrones permite el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas minimizando los procesos de recombinación de los pares e^-/h^+ , a la vez que no compite con el contaminante por los centros de adsorción. Sin embargo, algunos autores han encontrado que a concentraciones demasiado altas de oxígeno se ralentiza la velocidad de degradación; esto ha sido atribuido a una alta hidroxilación de la superficie del semiconductor, que inhibe la adsorción de los compuestos orgánicos a degradar en los centros activos [MUROV, 1993].

pH

El pH es un parámetro muy importante en el tratamiento de efluentes líquidos puesto que influye de manera significativa tanto en la forma química del compuesto a degradar como en la química superficial del catalizador. Así, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que condicionarán el contacto con las especies participantes en las reacciones. Por otro lado, en el caso de semiconductores de naturaleza anfótera, su punto isoeléctrico está directamente relacionado con la tendencia del catalizador a la floculación, con lo que una modificación del pH del medio condicionará el estado de agregación de sus partículas [FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, 2003]. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas

formas químicas en función del pH de la disolución, que pueden determinar la afinidad del compuesto hacia la fase líquida (solubilidad) y/o limitar su accesibilidad hacia la superficie del catalizador (interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas).

Por otro lado, tal como se ha comentado anteriormente, la capacidad de un semiconductor para inducir reacciones redox depende del potencial redox de los electrones y huecos fotogenerados. Teniendo en cuenta la ecuación de Nernst, este potencial redox varía con el pH (decrece 59 mV por unidad de pH) por lo que la capacidad del sistema para degradar al contaminante puede ser modificada controlando el pH del medio.

Temperatura

Dado que la activación del fotocatalizador tiene lugar por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña a priori un papel relevante en la reacción fotocatalítica. Otros parámetros como la solubilidad y volatilidad de los contaminantes y demás especies partícipes (O_2 , aditivos, etc.), o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador, deben tenerse en consideración a la hora de seleccionar la temperatura de trabajo.

Reactor fotocatalítico

El diseño de los fotorreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes (sólido-fluido) y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador. Las configuraciones desarrolladas son diversas, basándose en aspectos como localización de la fuente de radiación (externa o interna), intervalo de longitudes de onda requeridos, operación en continuo o por cargas, en fase líquida o gas, etc.

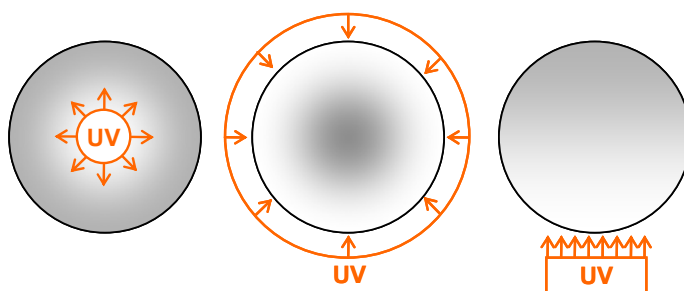


Figura 1.6. Efecto de apantallamiento (en gris) en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.

Los dos principales factores que se deben optimizar en estos reactores son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños con los que se obtienen mejores resultados son aquellos que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor anular, y de hecho, prototipos comerciales se basan en este principio [AL-EKABI, 1991]. No obstante, la forma en que la radiación incide sobre el

reactor y la longitud del camino óptico de esta en su interior son fundamentales para determinar la concentración óptima de catalizador y evitar efectos de apantallamiento (Figura 1.6) [BLESA, 2003].

En lo que respecta a la disposición del fotocatalizador en el interior del reactor, este puede encontrarse en suspensión o inmovilizado sobre un soporte inerte [POZZO, 1997]. En el caso de trabajar con materiales pulverulentos, la inmovilización de los mismos facilita la recuperación y reutilización de los mismos en ciclos sucesivos. Sin embargo, el uso de soportes también presenta una serie de desventajas como la disminución de la superficie útil del semiconductor, y en el caso de operar en continuo, también limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales y aumento de la pérdida de carga del reactor, con el consiguiente incremento de los costes energéticos. Por el contrario, si se trabaja con el material en suspensión, y con el objeto de evitar la sedimentación del mismo, es importante diseñar el sistema garantizando un flujo turbulento.

1.2.2. ÓXIDO DE TITANIO

El TiO_2 es, por diversas razones que se exponen a continuación, el semiconductor más utilizado en aplicaciones medioambientales [SERPONE, 1989; HASHIMOTO, 2005; HERRMANN, 2005]. En primer lugar muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del óxido de titanio, y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por este material. En segundo lugar, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$ se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material (Figura 1.5.b). Además, la elevada resistencia del TiO_2 a la corrosión fotoinducida, unida a su bajo coste e inocuidad, hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en los PAO basados en fotocatalisis heterogénea.

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el TiO_2 podía producir la disociación fotocatalítica del agua [FUJISHIMA, 1972]. Este comportamiento se debe a la absorción de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (4 %) para provocar una reacción de oxidación. La banda de energía prohibida de este material es de 3,2 eV, que se corresponde con una radiación de longitud de onda inferior a 387 nm (región ultravioleta), por lo que la estimulación energética a la que dan lugar los fotones UV es suficiente para generar el par e^-/h^+ y desencadenar la reacción redox.

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo *n* debido a que su estequiometría real es TiO_{2-x} , y esto implica que existen cationes Ti^{3+} que actúan como agentes reductores cediendo electrones a la banda de conducción. De las tres fases cristalinas del dióxido de titanio existentes en la naturaleza: anatasa, rutilo y brookita, solo las dos primeras presentan actividad fotocatalítica, aunque la fase anatasa conduce por lo general a rendimientos mayores. Las diferencias en su red cristalina dan lugar a distintas densidades y estructuras de las bandas electrónicas, siendo responsable de sus respectivos *band gaps* de 3,2 eV para la anatasa y 3,0 eV para el rutilo. De esta

forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponde a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente [FUJISHIMA, 1999]. El origen de la mayor eficiencia de la fase anatasa es bastante controvertido, si bien ha sido atribuido a que la anatasa presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto que el rutilo, capacidad más baja para adsorber oxígeno y un grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) más alto [TANAKA, 1991]. Sin embargo, también existen algunos estudios en los que se indica que una mezcla de ambas fases, anatasa/rutilo (70/30 ó 75/25 %) es más activa que la anatasa [OHNO, 2001]. La discrepancia entre estos resultados podría deberse a que el tamaño del cristal tenga incluso más influencia en la fotoactividad del catalizador que la fase cristalina en la que se encuentra el óxido [INAGAKI, 2006].

Tabla 1.1. Reacciones en la superficie del TiO_2 irradiado.

$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-_{(BC)} + h^+_{(BV)}$	
<i>En la superficie</i>	$h^+_{(BV)} + Ti^{IV}\text{-OH} \rightarrow Ti^{IV}(\bullet\text{OH})$ $e^-_{(BC)} + Ti^{IV}\text{-OH} \rightarrow Ti^{III}\text{-OH}$
<i>En el interior del catalizador</i>	$e^-_{(BC)} + Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$
<i>Recombinación superficial</i>	$e^-_{(BC)} + Ti^{IV}(\bullet\text{OH}) \rightarrow Ti^{IV}\text{-OH}$ $h^+_{(BV)} + Ti^{III}\text{-OH} \rightarrow Ti^{IV}\text{-OH}$ $e^-_{(BC)} + h^+_{(BV)} \rightarrow \text{calor}$
<i>Transferencia de carga en la interfase</i>	$Ti^{IV}(\bullet\text{OH}) + \text{Red} \rightarrow Ti^{IV}\text{-OH} + \text{Red}\bullet^+$ $Ti^{IV}(\bullet\text{OH}) + \text{Ox} \rightarrow Ti^{IV}\text{-OH} + \text{Ox}\bullet^-$

El primer paso del mecanismo fotocatalítico en la superficie del óxido de titanio consiste en la excitación de las partículas de TiO_2 por transferencia de carga con la formación de los pares e^-/h^+ , y la posterior reacción de los grupos hidroxilos coordinados con los átomos de Ti^{4+} presentes en la superficie del TiO_2 , con los huecos y electrones fotogenerados (en un tiempo de 100 ps en el caso de los electrones y 10 ns en el caso de los huecos). Los electrones capturados permanecen como centros Ti^{III} o $Ti^{III}\text{-OH}$, mientras que los huecos permanecen como centros $Ti^{IV}(\bullet\text{OH})$. Tanto los huecos como los electrones capturados pueden recombinarse con los e^- y h^+ libres respectivamente, en un tiempo comprendido entre 10 y 100 ns, generando de nuevo la especie $Ti^{IV}\text{-OH}$. Asimismo esta especie también puede formarse por la oxidación y/o reducción de un sustrato sobre los grupos $Ti^{IV}(\bullet\text{OH})$, en un tiempo de 100 ns. Existen otras rutas, de carácter competitivo, por las que los electrones y huecos se recombinan y retornan a su estado fundamental. La recombinación del par de cargas viene acompañada de una liberación de energía en forma de calor o de radiación con longitud de onda igual o inferior a la original incidente. Este fenómeno supone un descenso de la eficiencia

del fotocatalizador pudiendo ocurrir tanto dentro del volumen del semiconductor como en su superficie. Las reacciones que tienen lugar tras la activación de las partículas del TiO_2 por irradiación de un haz de luz con energía igual o superior a su *band gap* se recogen en la tabla 1.1.

Todos estos procesos actúan como desencadenantes de otra serie de reacciones, dando lugar a la formación de especies altamente reactivas como radicales hidroxilo y/o aniones superóxido (sección 1.2.1). Tal como se ha comentado anteriormente, estas especies son capaces de reaccionar con la materia orgánica a través de reacciones redox que finalmente conducen a su degradación. Asimismo cabe mencionar, que los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO_2 pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminante adsorbidas en la superficie del mismo, puesto que dicha reacción está favorecida termodinámicamente. Sin embargo, y debido a la lenta cinética de la reacción anterior, el mecanismo principal de fotodegradación de compuestos orgánicos en fase acuosa en presencia de este semiconductor se produce a través del ataque de radicales (Figura 1.7) [TURCHI, 1990].

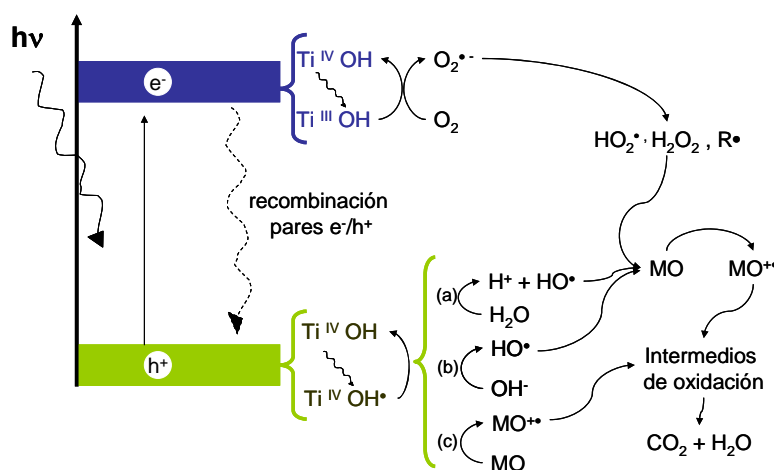


Figura 1.7. Mecanismo de fotodegradación en las partículas de TiO_2 .

Un aspecto controvertido sobre el mecanismo fotocatalítico del TiO_2 es la localización del proceso de fotodegradación. Algunos estudios sugieren que la adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del catalizador incrementa la velocidad de degradación, si bien la adsorción de este no es necesaria para que reaccione con los radicales $\bullet\text{OH}$, ya que estos últimos pueden difundir a través de la disolución [PARK, 2004]. Sin embargo, y en general, se ha indicado que para que la oxidación sea eficiente sí es necesaria la adsorción de la molécula a degradar en la superficie del semiconductor, puesto que los radicales no pueden difundir lejos de la superficie debido a su alta reactividad [MINERO, 1992].

En resumen, las reacciones de naturaleza fotocatalítica dependen de diversos factores que afectan a la actividad del fotocatalizador y a la velocidad del proceso de degradación. Como regla general, la actividad del fotocatalizador depende fundamentalmente del *band gap* del material, de la

tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados y de la naturaleza de las reacciones químicas superficiales que tienen lugar durante la iluminación del material.

No obstante, la utilización del TiO_2 como fotocatalizador también presenta una serie de desventajas como son su escasa fotoactividad bajo radiación solar, una elevada tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ , y su difícil recuperación del medio de reacción debido a su pequeño tamaño de partícula. A este respecto, en los últimos años se están llevando a cabo numerosas investigaciones para mejorar la eficiencia del óxido de titanio. Para ello, se puede optar por desarrollar nuevos métodos de síntesis para optimizar su química superficial, cristalinidad, tamaño de partícula..., o se puede recurrir también a la incorporación de aditivos en la formulación del fotocatalizador, lo que se traduce en modificaciones del *band gap*, inhibición de los fenómenos de recombinación e^-/h^+ , reutilización del fotocatalizador en ciclos sucesivos... [KUDO, 2009; HU, 2009]. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la velocidad de degradación está directamente relacionada con el contacto superficial entre el contaminante y los centros activos del fotocatalizador, la investigación en este campo se está centrando cada vez más en la obtención de semiconductores con elevada superficie específica, así como en la inmovilización de los mismos en soportes porosos [PELIZZETTI, 1989, FARIA, 2009, LEARY, 2011].

1.2.3. FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS TiO_2 -C

En los últimos años, la inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono ha despertado un enorme interés, dando lugar a un gran número de publicaciones científicas (Figura 1.8).

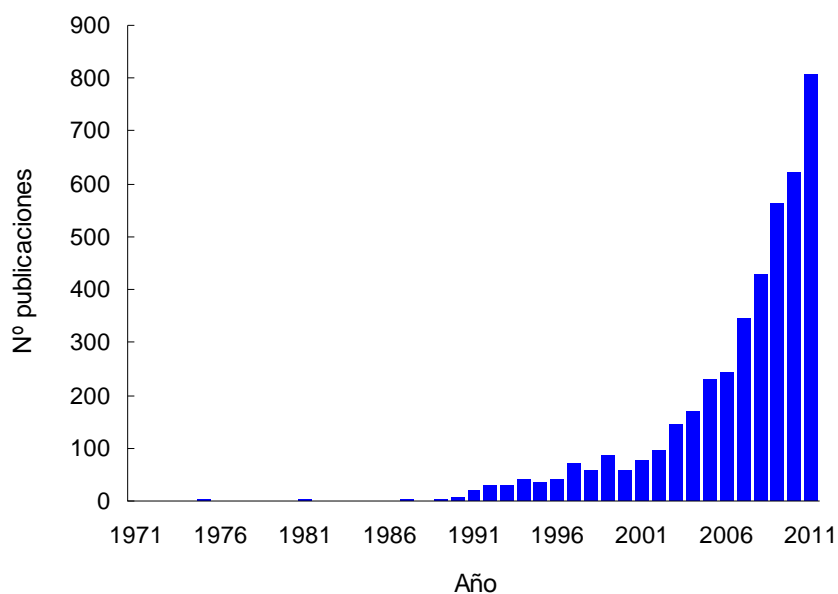


Figura 1.8. Evolución del nº de publicaciones anuales desde 1970 recogidas por el Institute of Scientific Research (ISI Web of Knowledge) sobre utilización de materiales de carbono en aplicaciones fotocatalíticas, empleando como motores de búsqueda los términos “carbon” + “photocataly*”.

Debido a la variedad de propiedades fisico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales de carbono, un gran número de ellos (incluyendo carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullerenos, espumas de carbono, negro de carbono...) han sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor-carbono [FARIA, 2009; LEARY, 2011], si bien el carbón activado es el más estudiado hasta la fecha debido a su elevada superficie específica. Es preciso hacer especial énfasis en el hecho de que las propiedades texturales y la composición química del material de carbono utilizado en la preparación de los materiales compuestos TiO₂-C, son aspectos clave en las prestaciones finales del catalizador resultante.

La mejora de la respuesta fotocatalítica observada en los materiales mixtos TiO₂-C con respecto al TiO₂, ha sido atribuida, fundamentalmente, a la capacidad de estos composites para trasladar su espectro de absorción hacia la luz visible, a las propiedades texturales del material utilizado como soporte y a interacciones electrónicas superficiales. No obstante, este efecto cooperativo observado entre ambos materiales en el proceso de fotodegradación en fase líquida tiene un origen diferente en función de la naturaleza y de la proporción de la matriz carbonosa incorporada. Debido a esto, el estudio de materiales compuestos TiO₂-C a menudo suele dividirse en: i) TiO₂ dopado con carbono, ii) TiO₂ soportado sobre materiales porosos (carbón activado, espumas de carbono...), y iii) TiO₂ soportado sobre otras nanoestructuras de carbono (nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullerenos...).

1.2.3.1. TiO₂ DOPADO CON CARBONO

La principal ventaja de la incorporación de carbono en la composición del fotocatalizador consiste en ampliar el intervalo de absorción del material resultante hacia longitudes de onda correspondientes al espectro visible [SAKTHIVEL, 2003]. Teniendo en cuenta que la luz ultravioleta solamente representa el 4 % de la energía del espectro solar, mientras que la región visible representa el 43 %, la obtención de fotocatalizadores activos bajo radiación con una longitud de onda superior a 400 nm, supondría una gran reducción de costes del proceso global.

En la bibliografía existe una gran controversia acerca del mecanismo a través del cual la adición de carbono al semiconductor mejora la actividad fotocatalítica de este último. Se ha propuesto que durante la síntesis de estos materiales, un átomo de carbono podría insertarse en la estructura del TiO₂, reemplazando uno de los átomos de este [DIVALENTIN, 2005]. En el caso de que el átomo de carbono sustituya a uno de titanio, se formarían vacantes de oxígeno, siendo estas las responsables del desplazamiento de la fotoactividad del material final hacia radiaciones menos energéticas (espectro visible). Si bien existen otras teorías acerca del mecanismo a través del cual se forman estas vacantes de oxígeno [LEARY, 2011], parece existir un consenso en la idea de que son estas las responsables de la modificación del *band gap* del semiconductor.

Los procedimientos más comunes a la hora de llevar a cabo el dopado de TiO₂ con C son: i) carbonización de un precursor de carbono previamente depositado en la superficie del TiO₂, ii) pirólisis de un precursor con los elementos Ti y C en su formulación y iii) deposición química en fase vapor (CVD). Las fuentes de carbono más comúnmente empleadas son: CO, TiC, ciclohexano, glucosa, urea, tiourea... [TRYBA, 2008; SERP, 2009]. No obstante, muchas de estas síntesis son costosas debido al número de etapas requeridas y a la generación de un gran número de subproductos.

Por otro lado, la presencia de la fase carbonosa también da lugar a i) el retardo en la temperatura de la transformación de la fase anatasa del TiO₂ en rutilo, ii) el aumento de la cristalinidad de la fase anatasa, y iii) la aceleración del crecimiento de cristal, aumentando de este modo la eficiencia fotocatalítica del semiconductor [TRYBA, 2004]. Además, la adición de carbono reduce el número de grupos hidroxilo presentes en la superficie del óxido de titanio, cambiando su naturaleza hidrofílica a hidrofóbica, y dando lugar, de este modo a una sedimentación más rápida del fotocatalizador [MORAWSKI, 2006].

1.2.3.2. MATERIALES DE CARBONO POROSOS COMO SOPORTE

Una opción para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del fotocatalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto entre el catalizador y el contaminante. Así, en los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de óxido de titanio de elevada área superficial o bien a depositarlo sobre un soporte poroso [FERNÁNDEZ, 1995; MOHSENI, 2005; CHOI, 2006], como por ejemplo un carbón activado (CA). Este último enfoque pretende aprovechar la naturaleza porosa de los materiales de carbono, su estabilidad química y propiedades como adsorbente, para mejorar la actividad catalítica de la especie fotoactiva y por tanto la eficacia del proceso.

Tal y como se ha mencionado previamente (apartado 1.1.2), la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador es una etapa clave del mecanismo de fotodegradación [MINERO, 1992], determinando en gran medida la velocidad del proceso catalítico (r):

$$r = k \cdot \theta \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

donde θ hace referencia a la fracción de la superficie del fotocatalizador recubierta por el contaminante adsorbido, y k es la constante cinética del proceso de fotocatalisis. Por lo tanto, el uso de un material adsorbente como soporte da lugar a un aumento de la concentración del compuesto a degradar en contacto con la superficie del fotocatalizador. Este fenómeno aumenta la probabilidad de que las moléculas del contaminante inicial, y de sus intermedios de oxidación, entren en contacto con

los radicales $\bullet\text{OH}$ y huecos fotogenerados durante la iluminación del fotocatalizador, aumentando de esta forma la eficiencia del proceso de fotodegradación.

Entre los soportes porosos, los carbones activados son los más utilizados debido a la versatilidad de propiedades que presentan, y a la posibilidad de modificar su naturaleza en función de su futura aplicación. Además, su bajo coste representa una ventaja adicional muy importante a la hora de implementar este tipo de procesos a escala industrial. En definitiva, cuando se utiliza un carbón activado como soporte del semiconductor (TiO_2), se persigue principalmente un doble objetivo [PUMA, 2008]:

- favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y el catalizador, lo que supone pre-concentrar el contaminante sobre la superficie de degradación, acelerando de este modo el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas a la superficie del TiO_2 . Además, la fotodegradación de los compuestos intermedios también ocurre “in situ”, incrementando de esta manera la eficiencia del proceso,

- y aumentar el tamaño medio de partícula del fotocatalizador, facilitando de este modo su recuperación del medio de reacción por simple decantación o filtración.

Los compuestos mixtos TiO_2 -CA pueden prepararse por diversas técnicas, aunque principalmente se distinguen 2 vías: generación in situ del óxido de titanio a partir de alguno de sus precursores (alcóxidos, titanatos, TiCl_4 ,...) o impregnación del carbón activado con un óxido de titanio previamente sintetizado [TRYBA, 2008]. En función del método de preparación del fotocatalizador híbrido y de las características texturales del carbón activado, pueden obtenerse materiales con un contenido variable en TiO_2 , siendo necesario establecer la relación óptima entre ambos componentes para cada material y sistema de reacción concreto [LIM, 2011]. La superficie específica, la química superficial y el tamaño de poro del catalizador soportado resultante son factores que se consideran de especial importancia en estos procesos, ya que determinan la interacción y degradación de muchos compuestos orgánicos. No obstante, el empleo de mezclas físicas en suspensión de óxido de titanio con un carbón activado también conduce a resultados óptimos en la fotodegradación de diversos contaminantes [MATOS, 1998; ARAÑA, 2003B].

Se ha observado que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica del TiO_2 y la textura y la química superficial del carbón activado utilizado como soporte. En particular, la capacidad de adsorción del material carbonoso limitará la accesibilidad y difusión del contaminante a través de la estructura porosa del soporte hasta la superficie de la especie fotoactiva, afectando directamente a la cinética de conversión del proceso. Por otro lado, el carácter ácido/básico del carbón activado parece determinar en gran medida la capacidad de fotodegradación del composite resultante. Sin embargo, los trabajos publicados hasta la fecha parecen no alcanzar un consenso acerca de las propiedades superficiales óptimas del material de carbono empleado en la preparación

del fotocatalizador TiO₂-CA. Así, se han descrito efectos tanto positivos [OCAMPO-PÉREZ, 2011] como negativos [MATOS, 2001] acerca de la presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón activado seleccionado.

Además, se ha demostrado que el empleo de un carbón activado como soporte disminuye la velocidad de recombinación de los pares e⁻/h⁺, aumentando la cantidad de radicales formados y por lo tanto la eficacia del proceso de fotodegradación [CORDERO, 2007]. De esta forma se ha descrito un *efecto sinérgico* entre el TiO₂ y el material carbonoso en la degradación de compuestos fenólicos, que afecta fundamentalmente a la velocidad de degradación de estos compuestos [MATOS, 1998]. La cuantificación de este efecto se puede realizar a través del cálculo del denominado factor R (f_R) [MATOS, 1999]:

$$f_R = \frac{k_{ap}^{TiO_2+CA}}{k_{ap}^{TiO_2}} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

consistiendo este en el cociente entre las constantes cinéticas aparentes de los procesos de fotodegradación en presencia y ausencia del carbón activado. Un valor de f_R > 1 indica la existencia de un efecto sinérgico entre ambos materiales, mientras que valores menores que la unidad apuntan hacia una inhibición de la fotoactividad del semiconductor por parte del material de carbono.

En relación con esto último, y con el objeto de correlacionar la fotoactividad del sistema TiO₂-CA con la decantabilidad del mismo, se utiliza el concepto *eficiencia práctica* [ARAÑA, 2003B]. Este se calcula multiplicando el factor R definido anteriormente (Ecuación 1.3) por el porcentaje de decantación del fotocatalizador en un tiempo determinado, y proporciona información acerca de la facilidad de recuperación del fotocatalizador y la separación de las fases sólido-líquido del sistema estudiado.

Por otro lado, en algunos trabajos [ARAÑA, 2003B; TRYBA, 2008] se han determinado mecanismos diferentes en la ruta de foto-oxidación del contaminante debido a la presencia del carbón activado.

Algunos autores han descrito también que el uso como soporte del carbón activado puede desplazar el intervalo de absorción de la luz UV a mayores longitudes de onda (región visible del espectro), añadiendo una gran ventaja a los procesos fotocatalíticos al permitir la utilización de luz correspondiente al espectro visible [HERRMANN, 1999B; ARAÑA, 2003B; WANG, 2007].

1.2.3.3. COMPOSITES BASADOS EN OTRAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

En el caso de materiales de carbono no porosos (nanotubos y nanofibras de carbono, grafenos, fullerenos...), y debido a la ausencia de adsorción en los mismos, la mejora en el

rendimiento de fotodegradación del material híbrido no puede relacionarse con el *efecto sinérgico* comentado en el apartado anterior.

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

El primero de estos mecanismos se basa en los modelos propuestos para interfaces semiconductor-semiconductor o semiconductor-metal [WOAN, 2009], donde existe un flujo de electrones en la interfase de ambos materiales hasta que se igualan sus respectivos niveles de energía de Fermi. De este modo se forma un espacio de separación de cargas en la interfase que disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ mejorando por tanto la eficiencia fotocatalítica del composite. Una vez que se han formado los pares e^-/h^+ , la eficiencia cuántica de la foto-reacción está controlada tanto por la competencia entre los fenómenos de recombinación y captura de los portadores de carga, como por la competición entre la recombinación de las cargas atrapadas y la transferencia de cargas en la interfase. Esta idea se ha utilizado para explicar el comportamiento fotoquímico de algunos composites TiO_2 -C en los que el material de carbono presenta conductividad metálica (nanotubos) [YU, 2007; WOAN, 2009]. En este tipo de sistemas, los electrones fotogenerados en la superficie del semiconductor durante la irradiación del composite TiO_2 -C, son fácilmente transferidos a las capas grafénicas del material de carbono, que actúa como centro de almacenamiento de electrones (Figura 1.9.a). De este modo, se inhibe la recombinación de los pares e^-/h^+ , favoreciendo también la movilidad de los huecos hacia la superficie externa, en donde pueden participar en reacciones de oxidación, o quedar atrapados en otros procesos.

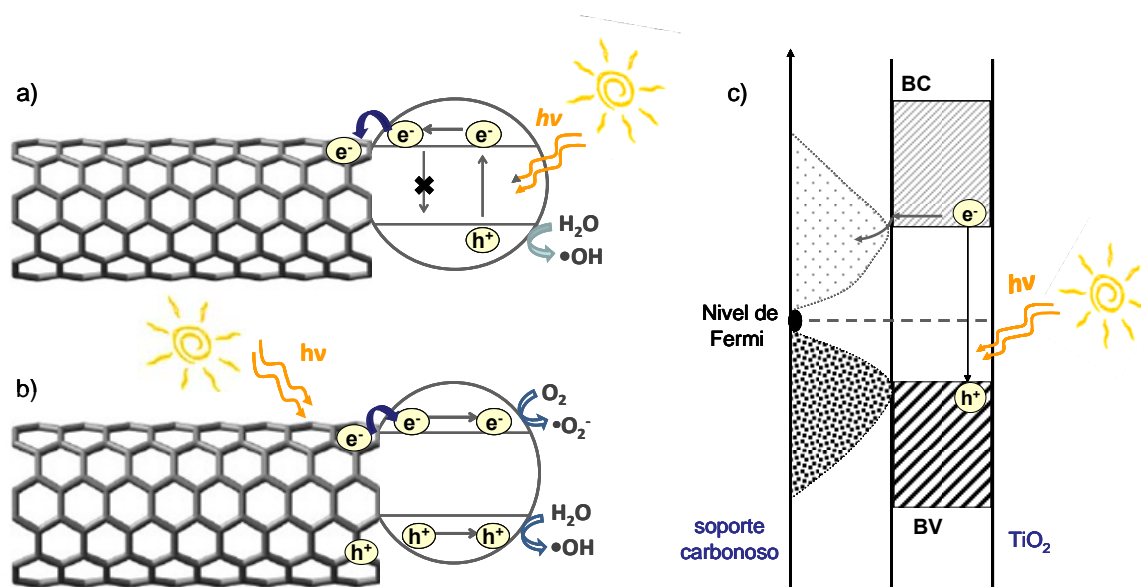


Figura 1.9. Ejemplos de los mecanismos propuestos para diferentes fotocatalizadores TiO_2 -C: a) nanotubos de carbono (adaptado de WOAN, 2009), b) material de carbono actuando como fotosensibilizador (adaptado de WANG, 2005) y c) diagrama de energías de banda correspondiente a un composite TiO_2 -grafito (adaptado de SELLAPPAN, 2011) [ANIA, 2012].

El segundo de los mecanismos propuestos considera que el material de carbono actúa como fotosensibilizador al ser irradiado [LETTMAN, 2001; WANG, 2005], inyectando electrones en la banda de conducción del óxido de titanio, y favoreciendo así la formación de especies reactivas tales como los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$ (Figura 1.9.b). Además la generación de un mayor número de radicales al iluminar composites $\text{TiO}_2\text{-C}$ ha sido confirmada mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) [MORELLI, 1998; HURUM, 2006]. Al mismo tiempo, el material de carbono cargado positivamente quitaría un electrón de la banda de valencia del óxido de titanio, dando lugar a la generación de un hueco, que a su vez puede reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material y formar radicales hidroxilo o bien dar lugar a la oxidación directa del contaminante [CARRAWAY, 1994].

Por otro lado, y a pesar de las propiedades estructurales y electrónicas únicas que presenta el grafeno, su utilización en la preparación de composites $\text{TiO}_2\text{-grafeno}$ parece conducir a resultados y mecanismos de fotoactividad similares a los observados cuando se emplean otras nanoestructuras de carbono [ZHANG, 2010].

En lo que respecta al método de síntesis, este determinará en gran medida las interacciones superficiales que tendrán lugar entre las dos fases del fotocatalizador. A este respecto cabe destacar el empleo de técnicas de carbonización hidrotermal a través de las cuales se puede controlar la morfología y estructura del material resultante, y obtener de este modo composites $\text{TiO}_2\text{-C}$ con estructura núcleo-corteza o *core-shell* [SHEN, 2005; ZHENG, 2009].



2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

2.1. OBJETIVOS

Esta tesis doctoral aborda una de las estrategias prioritarias del plan nacional de gestión de recursos hídricos: mejorar los sistemas de eliminación de contaminantes del agua para potenciar la reutilización de las aguas depuradas. En este sentido la fotocatalisis permite la mineralización casi completa de compuestos recalcitrantes, mejorando por tanto la tasa de depuración de las aguas residuales y la eficiencia global del proceso.

El **primer objetivo** de este trabajo consistió en la preparación de catalizadores mixtos $\text{TiO}_2\text{-C}$ y evaluar la influencia del material de carbono en el proceso de fotodegradación de un compuesto aromático en disolución acuosa. Para ello, se utilizaron materiales carbonosos de diferente naturaleza, evaluando las características texturales, químicas y estructurales de los fotocatalizadores resultantes, y comparando su fotoactividad y selectividad en la degradación de fenol a través del análisis de la calidad del agua resultante. Estos resultados permitieron determinar la formulación óptima del fotocatalizador híbrido, tanto en lo que se refiere a las características del material de carbono, como a su contenido en el material resultante.

A continuación, y con el propósito de investigar el comportamiento fotoquímico singular observado para composites de TiO_2 con un carbón activado, se estableció un **segundo objetivo**. Éste consistió en estudiar dicho material de carbono aisladamente, procediendo a evaluar su respuesta fotocatalítica. Dada la naturaleza porosa del carbón activado, fue necesario el diseño de experimentos fotocatalíticos bajo una perspectiva diferente: llevar a cabo la fotodegradación del fenol en el interior de la red porosa del material, previa adsorción del contaminante en la misma.

El **tercer objetivo** perseguido fue discernir si este comportamiento fotoquímico podía extenderse a otros materiales de carbono, o por el contrario sólo era característico del carbón activado inicialmente estudiado. Para ello se procedió a estudiar carbones activados con diferentes propiedades físico-químicas y texturales. Además se investigó la naturaleza de las interacciones entre la superficie del material de carbono y la luz ultravioleta, posibilitando así la propuesta de un mecanismo de fotodegradación.

Por último, el **cuarto objetivo** planteado fue la modificación de la composición de uno de los carbones activados estudiados para evaluar la influencia de la materia mineral presente en el mismo en su comportamiento fotoquímico.

Para alcanzar estos objetivos se llevó a cabo un estudio pormenorizado de cada uno de los procesos involucrados en la eliminación del contaminante en presencia de los diferentes materiales empleados: fotólisis, fotocatalisis y, en el caso de fotocatalizadores porosos, adsorción. El éxito del proceso de fotodegradación se estableció en función de la fotoactividad y selectividad de los diferentes fotocatalizadores en la degradación de fenol, determinando la tasa de eliminación de este

compuesto y evaluando la calidad del agua depurada mediante la identificación de los intermedios de degradación y de su contenido final en carbono orgánico total.

2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

Además de la introducción, esta memoria consta de un capítulo experimental en el que se describen los materiales empleados, los procedimientos de síntesis de los distintos fotocatalizadores, las técnicas de caracterización, así como los dispositivos experimentales utilizados. En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos, así como su discusión. Estos resultados se presentan como un compendio de artículos, publicados o pendientes de aceptación, agrupados en dos bloques, cada uno de ellos precedido de un resumen en el que se recogen los objetivos, los resultados más relevantes y las conclusiones de los artículos correspondientes:

- **TiO₂ soportado sobre materiales de carbono** (apartado 4.1)

I. Velasco LF, Haro, M, Parmentier J, Gadiou R, Vix-Guterl C, Ania CO, “Improved photocatalytic performance of mesoporous hollow and core-shell TiO₂ nanostructures”, *Chemical Engineering Journal* (enviado). Índice de impacto de la revista: 3,074.

II. Velasco LF, Ania CO, “Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons”, *Adsorption*, 17, 247-254, 2011. Índice de impacto de la revista: 1,993.

III. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Phenol adsorption and photo-oxidation on porous C/TiO₂ composites”, *Adsorption Science and Technology*, 28(8/9), 727-738, 2010. Índice de impacto de la revista: 0,559.

IV. Velasco LF, Tsyntarski B, Petrova B, Budinova T, Petrov N, Parra JB, Ania CO, “Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation”, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 843-848, 2010. Índice de impacto de la revista: 3,723.

- **Actividad fotocatalítica de materiales de carbono** (apartado 4.2)

V. Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO, “Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation”, *Carbon*, 50(1), 249-258, 2012. Índice de impacto de la revista: 4,896.

VI. Velasco LF, Maurino V, Laurenti E, Fonseca IM, Lima JC, Ania CO, “Experimental evidence of photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined catalytic and ESR study”, *Journal of Physical Chemistry C* (enviado). Índice de impacto de la revista: 4,524.

Finalmente se presentan las principales conclusiones derivadas de la realización de este trabajo. Tal y como se recoge en el Reglamento de los Estudios de Doctorado (BOPA 197, 25/8/2011), y con el propósito de la obtención de la mención de Doctor Internacional, tanto las conclusiones como el resumen de esta tesis doctoral se presentan en inglés.

Para la mejor comprensión de la segunda parte de los resultados, se recomienda la lectura del siguiente artículo (Anexo I), que ha sido publicado con anterioridad a la obtención del Diploma de Estudios Avanzados, y que de acuerdo al reglamento anteriormente citado, no puede ser incluido en el cuerpo de esta tesis doctoral:

- Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol”, *Applied Surface Science*, 256, 5254-5258, 2010. Índice de impacto de la revista: 1,793.

Los siguientes trabajos también han sido publicados durante el período de realización de esta tesis doctoral pero no se incluyen en esta memoria puesto que su contenido se superpone parcialmente con el trabajo incluido en los anteriores:

- **Capítulo de libro:**

1. Ania CO, Velasco LF, Valdes-Solís T, “Photochemical response of carbon materials“, Novel Carbon Adsorbents (JMD Tascon Ed.), Capítulo 17, Elsevier, Londres, 2012. ISBN 9780080977447.

- **Artículos en revistas científicas:**

1. Tsyntsarski B, Petrova B, Budinova T, Petrov N, Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 56-61, 2012. Índice de impacto de la revista: 3,220.

2. Petrova B, Tsyntsarski B, Budinova T, Petrov N, Velasco LF, Ania CO, “Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol”, *Chemical Engineering Journal*, 172, 102-108, 2011. Índice de impacto de la revista: 3,074.

3. Figini-Albisetti A, Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Effect of outgassing temperature on the performance of porous materials”, *Applied Surface Science*, 256, 5182-5186, 2010. Índice de impacto de la revista: 1,795.

4. Velasco LF, Ania CO, Materiales de carbono en fotocatalisis, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, N°21/Sept 2011 ISSN 2172/6094.

- **Volúmenes colectivos:**

1. Velasco LF, Fernandez IMD, Daniel CIL, Vital J, Lima JC, Parra JB, Ania CO, Fonseca IM, “Effect of activated carbon properties on the photodegradation of phenol”, Extended abstract n° 485 del Congreso Internacional *Carbon 2009*, Biarritz, 7 pág.

2. Velasco LF, Parra JB, Fonseca IM, Lima JC, Ania CO, “Photo-oxidation performance of activated carbons with modified surface chemistry”, Extended abstract n° 372 del Congreso Internacional *Carbon 2012*, Cracovia, 4 pág.

3. Velasco LF, Maurino V, Laurenti E, Gadiou R, Vix-Guterl C, Ania CO, “Exploring the self-photochemical response of carbon materials under UV light by EPR”, Extended abstract n° 454 del Congreso Internacional *Carbon 2012*, Cracovia, 4 pág.

4. Haro M, Velasco LF, Ania CO, “Photo-electrochemical properties of carbon-semiconductor films”, Extended abstract n° 344 del Congreso Internacional *Carbon 2012*, Cracovia, 4 pág.

De forma complementaria a las publicaciones indicadas anteriormente, han sido presentados en congresos nacionales e internacionales un total de 26 trabajos, cuyos detalles se recogen en el Anexo II y que se distribuyen de la siguiente forma:

- 1 Keynote
- 13 Comunicaciones orales
- 12 Comunicaciones en panel



3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

3.1.1. CARBONES ACTIVADOS

Para el estudio de la actividad fotocatalítica intrínseca de materiales carbonosos (artículo V) se seleccionaron cuatro carbones activados comerciales con distintas propiedades físico-químicas, obtenidos a partir tanto de la activación física de hulla con vapor de agua (muestras Q, BKK y FY5) como de la activación química de carbón vegetal con ácido fosfórico (CV). Asimismo también se utilizó un carbón activado no comercial sintetizado en nuestro laboratorio mediante activación física de residuos plásticos (PC) [PARRA, 2004]. Al carbón activado Q se le ha asignado también la nomenclatura B y AC en algunos de los artículos publicados, si bien se trata de la misma muestra. Para todas las muestras se seleccionó una granulometría comprendida entre 0,212-0,710 mm, a excepción del carbón activado CV de naturaleza pulverulenta.

Una de las propiedades más interesantes de los carbones activados es que su naturaleza puede ser modificada mediante tratamientos sencillos para obtener, de esta forma, materiales con propiedades diseñadas a medida para una determinada aplicación. En esta investigación se ha modificado la composición química de alguno de los CA que han sido utilizados como soportes y/o fotocatalizadores, mediante los distintos tratamientos que se describen a continuación.

Desmineralización

Con el propósito de estudiar la influencia de la materia mineral sobre las propiedades catalíticas de ciertos materiales, éstos se sometieron a un tratamiento de desmineralización (artículo VI). El procedimiento experimental seguido fue el siguiente: se ponen en contacto 10 g de carbón activado con 100 cm³ de cada uno de los siguientes ácidos: HCl 5 M, HF 40 % y HCl 35 % en ataques sucesivos [KORVER, 1950]. Cada tratamiento se mantiene durante 6 horas a 55-60°C con agitación suave. Finalmente, los restos de ácido que pudieran haber quedado retenidos en la porosidad de la muestra se eliminaron mediante un lavado exhaustivo con agua caliente en un equipo de extracción Soxhlet, seguido de desgasificación a 200°C durante 17 horas.

Oxidación

Con el objeto de introducir grupos funcionales oxigenados, se llevó a cabo la oxidación por vía húmeda de algunos de los carbones activados utilizando peroxodisulfato amónico, (NH₄)₂S₂O₈, como oxidante (artículo II). Para ello se ponen en contacto 10 g del CA con 100 cm³ de una disolución saturada de peroxodisulfato amónico en medio sulfúrico 2 M en agitación durante 17 horas. Transcurrido este tiempo la muestra se filtra, se lava con agua destilada y se seca en una estufa a 110°C para eliminar el exceso de agente oxidante.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de un material de carbono que presente una elevada cantidad de grupos funcionales, permite la eliminación de los mismos de la matriz carbonosa de forma selectiva y controlada [ANIA, 2007A]. Así, se ha procedido a la modificación de la química superficial de aquellos carbones activados con carácter ácido (artículo II) mediante calentamiento en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (i.e., 400 y 800°C) empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min, un flujo de gas inerte de 100 cm³/min y un tiempo de recocido de 30-60 min.

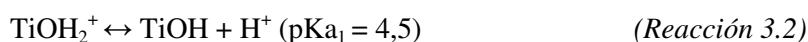
3.1.2. ÓXIDO DE TITANIO

Debido a sus excelentes propiedades como fotocatalizador se ha elegido como material de referencia el óxido de titanio comercial P25, distribuido por la compañía Evonik Degussa. Este óxido se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C, según la ecuación:



Se atribuye su elevada fotorreactividad a la presencia de las fases cristalinas anatasa y rutilo, lo que promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación [BICKLEY, 1991]. También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0,2 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01 \%$) y de HCl (< 0,3 %). Se trata de un material con un bajo desarrollo textural, con una densidad de 3,7 g/cm³, y, para la muestra utilizada en este estudio, con un diámetro medio de partícula de 21 nm, si bien es habitual que las partículas formen agregados complejos de aproximadamente 0,1 μm de diámetro.

La superficie de las partículas de este óxido metálico es anfótera como consecuencia de la presencia de grupos titanol (TiOH) que participan en un equilibrio ácido-base de acuerdo a las siguientes reacciones:



De esta manera el pH superficial del óxido de titanio viene dado por:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

siendo su valor teórico 6,25 [KORMANN, 1991]. Sin embargo, y debido al método de síntesis empleado, el valor de pH_{PZC} (pH del punto de carga cero) obtenido experimentalmente para la muestra de P25 utilizada en este trabajo fue de 3,7 unidades de pH. La interacción con cationes se verá favorecida a pH elevado, bajo las condiciones en las que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, mientras que los aniones se adsorberán preferentemente a pH bajo, en las condiciones en las que $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$.

A pesar de tener una elevada actividad fotocatalítica, este material presenta como inconvenientes prácticos su baja superficie específica, que restringe el contacto superficial con el sustrato, y el pequeño tamaño de partícula, que dificulta su recuperación tras el proceso de fotodegradación.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITOS

3.2.1. COMPOSITOS TiO_2 -C CON BAJO DESARROLLO TEXTURAL

Con el objeto de obtener materiales híbridos TiO_2 -C no porosos (artículo I), en primer lugar se sintetizaron esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmal empleando glucosa como precursor. A continuación (Figura 3.1) se procedió a la incorporación de TiO_2 en su superficie mediante la hidrólisis controlada de isopropóxido de titanio en un autoclave a 180°C durante 10 horas utilizando amoníaco como catalizador. Por último, se sometieron estos composites (CSTiO_2) a una calcinación en aire a 550°C durante 2 horas para eliminar la matriz carbonosa y obtener así esferas huecas de óxido de titanio (HSTiO_2).

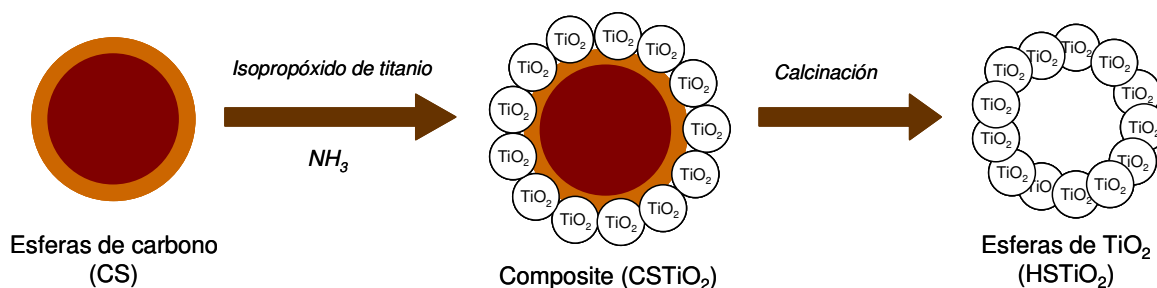


Figura 3.1. Esquema correspondiente a la obtención de composites no porosos (CSTiO_2) y esferas de óxido de titanio huecas (HSTiO_2).

Los dos tipos de fotocatalizadores así obtenidos presentan una superficie específica igual o inferior a $80 \text{ m}^2/\text{g}$, con bajo desarrollo de la microporosidad. Por lo tanto, la cantidad adsorbida de fenol en estos materiales, al igual que en el P25, es muy pequeña ($\leq 7\%$), lo que simplifica el estudio del proceso de fotodegradación.

3.2.2. COMPOSITOS TiO_2 -C POROSOS

La preparación de composites TiO_2 -C porosos se realizó utilizando como componente carbonoso tanto carbones activados de naturaleza microporosa como espumas de carbono mesoporosas. La síntesis de los composites de carbón activado Q con óxido de titanio comercial P25 (artículos III, IV y V) se llevó a cabo mediante impregnación a vacío en un rotaevaporador empleando etanol como disolvente. Se obtuvo así una serie de composites con una relación másica CA: TiO_2 comprendida entre 95:5 y 50:50. A continuación, y con el fin de eliminar el exceso de etanol, las muestras se secaron en una estufa a 100°C durante 17 horas.

La metodología seguida fue idéntica para la síntesis de composites con espumas de carbono (artículo III), habiéndose elegido en este caso un contenido másico en óxido de titanio del 10 %.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Con el propósito de elucidar los distintos factores que se ven implicados en los procesos de foto-oxidación de fenol, se realizó un análisis exhaustivo de las características químicas y texturales de los fotocatalizadores empleados, antes y después de los correspondientes ensayos de adsorción y fotocátalisis.

3.3.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985].

Dubinín propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC [DUBININ, 1960], atendiendo a sus dimensiones. Comúnmente expresado como anchura de poro, ésta representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico. Así, los poros se dividen en tres grupos (Figura 3.2):

- **Microporos:** poros con una anchura menor de 2 nm.
- **Mesoporos:** poros cuya anchura está en el intervalo 2 - 50 nm.
- **Macroporos:** poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

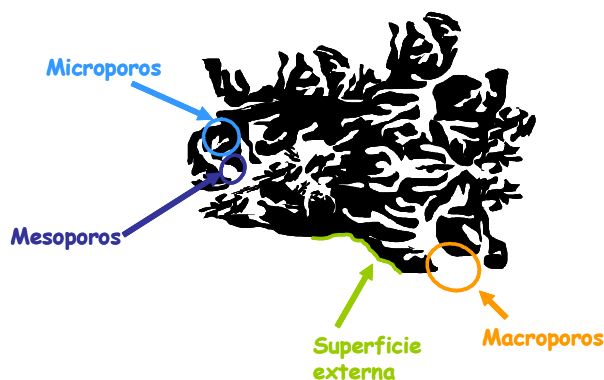


Figura 3.2. Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC [SING, 1985].

Para un análisis más detallado de la porosidad algunos autores [BRUNAUER, 1970; DUBININ, 1979] proponen una diferenciación entre ultramicroporos - de tamaño menor de 0,7 nm -, microporos - de tamaños entre 0,7 y 1,4 nm - y supermicroporos - entre 1,4 y 3,4 nm -. Por otra parte, Gregg y Sing [GREGG, 1982] hacen una clasificación entre microporos estrechos (de tamaños menores de 0,7 nm) y microporos anchos (de tamaños entre 0,7 y 1,8-2 nm).

La selección de las técnicas más idóneas para la caracterización textural de un sólido va a estar determinada por el tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaño de poros. Las técnicas empleadas en este trabajo para dicha caracterización de los materiales empleados como soportes, adsorbentes y fotocatalizadores se describen a continuación.

Densidad real

Se define la densidad de una sustancia como la relación que existe entre su masa y el volumen que ocupa. De los diferentes tipos de densidad que existen, la más útil a la hora de caracterizar un sólido poroso es la densidad real, que considera el volumen de la muestra excluyendo los poros y los huecos interparticulares. En una sustancia porosa, la densidad real se determina por desplazamiento del volumen de un fluido capaz de introducirse en el entramado poroso del sólido, sin reaccionar con la superficie de contacto. Aunque ningún fluido satisface perfectamente este criterio, el helio se considera la mejor opción. Algunos autores recomiendan que la densidad de helio para materiales carbonosos con un elevado desarrollo textural se mida a temperaturas próximas a 300°C, siempre y cuando no se produzca una alteración en la estructura de la muestra [KIPLING, 1966]. En el caso de que ello no sea posible, se recomienda termostatar el picnómetro para obtener medidas repetitivas [PARRA, 2006].

Las medidas de densidad real fueron realizadas en un picnómetro Accupyc 1330T Multivolumen de la firma Micromeritics termostatizado a 35°C. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 120°C durante 17 horas.

Adsorción de gases o vapores

Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas o vapor a una presión definida, comienza la adsorción de gas por parte del sólido; observándose, hasta alcanzar el equilibrio, un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa en el sólido. La cantidad de gas que toma una muestra de sólido es proporcional a la masa de la muestra y depende de la temperatura, T , la presión del gas, p , y la naturaleza tanto del gas como del sólido. Para una pareja adsorbente-adsorbato determinada, mantenida a una temperatura fija e inferior a la temperatura crítica del gas, el número de moles de gas adsorbido, n , viene dado por:

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

siendo p_0 la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de la medida y p/p_0 su presión parcial. Esta ecuación constituye la expresión de la isoterma de adsorción [GREGG, 1982].

La adsorción física de gases es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de la estructura porosa de materiales. Una isoterma de adsorción suministra información de tipo cualitativo sobre la porosidad del material que es accesible a la molécula de gas que se adsorbe, y

permite también obtener información de tipo cuantitativo, como la superficie específica y la distribución de tamaños de poro. Las isothermas de adsorción de gases no presentan siempre la misma forma, sino que dependen en gran medida de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. La clasificación de las isothermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [SING, 1985], que distingue seis tipos de isothermas de adsorción, y que se muestra en la Figura 3.3. Los primeros cinco tipos de la clasificación fueron originalmente propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [BRUNAUER, 1940], siendo posteriormente incluidas las del tipo VI. No obstante, ha de mencionarse que esta clasificación está siendo revisada por un grupo de trabajo establecido por la IUPAC [<http://stage.iupac.org/web/ins/2010-009-1-100>]. El informe final de este grupo de trabajo será publicado previsiblemente a finales de este año, para incluir nuevas subdivisiones para algunos de los tipos de isothermas.

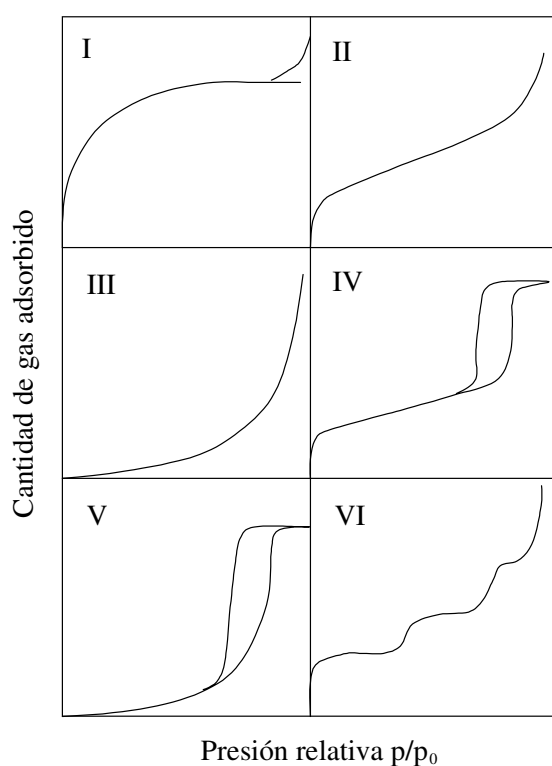


Figura 3.3. Clasificación BDDT de las isothermas de adsorción de gases.

La isoterma tipo I, representada matemáticamente por la ecuación de Langmuir, es característica de procesos de quimisorción, llenado de microporos, o adsorción física en superficies muy homogéneas. Son cóncavas respecto al eje de abscisas, y su pendiente aumenta rápidamente a presiones relativas bajas, hasta alcanzar un valor constante. La isoterma tipo II corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Son isothermas cóncavas respecto al eje de abscisas a presiones relativas bajas, y convexas para valores elevados. Se caracteriza, además, porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción.

El tipo III se relaciona con procesos de adsorción en sólidos no porosos con una interacción adsorbato/adsorbente de carácter débil. El estudio de estos procesos es difícil, puesto que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. La isoterma tipo IV se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Es similar al tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. El tipo V indica adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar. Son poco comunes, y de difícil interpretación debido a que la afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja. Finalmente, las isotermas de tipo VI son características de procesos de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está ya prácticamente completa. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto intervalo de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

En este trabajo, los distintos materiales utilizados se caracterizaron texturalmente mediante adsorción física de gases (N_2 y CO_2), que permite obtener no solamente la superficie específica equivalente y volumen total de poros, sino también la distribución de tamaños de poro. Aunque ambos poseen dimensiones moleculares relativamente próximas (0,36 y 0,33 nm de diámetro cinético, respectivamente) [MAHAJAN, 1991], la diferencia de temperaturas durante la adsorción (-196 vs $0^\circ C$ para N_2 y CO_2 , respectivamente) implica una cinética de adsorción más rápida para el dióxido de carbono, en poros con dimensiones próximas a las de ambas moléculas. Como consecuencia de la baja difusión del nitrógeno a temperatura criogénica, los microporos de tamaños inferiores a 0,4 nm no se llenan de gas [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1984]. Se ha propuesto que la adsorción de dióxido de carbono a $0^\circ C$ permite determinar el volumen de microporos estrechos, mientras que la de nitrógeno a $-196^\circ C$ suministra el volumen total de microporos [GARRIDO, 1987]. Por tanto, cada gas utilizado en el proceso de adsorción suministra una información diferente y complementaria. El N_2 se suele utilizar para caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño, mientras que el CO_2 revela información de los microporos estrechos.

A continuación se enumeran los modelos matemáticos utilizados en la caracterización textural de los materiales empleados:

- **Ecuación BET** para el cálculo de la superficie específica:

$$n(p) = \frac{n_m \cdot C_{BET} \cdot p}{(p - p_0) \cdot [1 + (C_{BET} - 1) \cdot (p / p_0)]} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde $n(p)$ es la cantidad de gas adsorbido a una presión p , n_m son los moles de gas adsorbido en la monocapa, p_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura de la isoterma y C_{BET} un parámetro

relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente. Esta ecuación se puede linearizar en varias formas, una de las cuales es [PARRA, 1995]:

$$\frac{1}{n \cdot (1-x)} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m \cdot C_{BET}} \cdot \left(\frac{1-x}{x} \right) \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

donde x es la presión relativa (p/p_0).

- **Ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)** para el análisis de las isothermas de adsorción correspondientes a sólidos esencialmente microporosos:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \cdot \ln^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

donde W (cm^3/g) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura T y a la presión relativa p/p_0 , W_0 (cm^3/g) es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato; β es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente (por convenio se considera $\beta = 1$ para el benceno), el cual para el caso del nitrógeno toma un valor de 0,34 y para el dióxido de carbono 0,36 [GUILLOT, 2001], - valor que se ha considerado más adecuado para el tratamiento de sólidos microporosos - y E_0 (kJ/mol) la energía característica de adsorción. De esta forma, una representación gráfica de $\ln W$ frente a $\ln^2 (p_0/p)$ será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas será $\ln W_0$, y de la pendiente de la recta se deducirá E_0 , parámetro relacionado con la anchura media de los poros.

- **Método DFT** para la determinación de distribución de tamaños de poro. Matemáticamente, se expresa como la integral de las isothermas individuales por la distribución de tamaños de poros:

$$n(p) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w) \cdot \rho(p, w) \cdot dw \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

donde $n(p)$ es la cantidad de gas adsorbido a la presión p , w_{\min} y w_{\max} son la anchura menor y mayor de los poros presentes (tomados desde los núcleos de los átomos de carbono de las paredes opuestas), $f(w)$ es la distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro, y $\rho(p, w)$ la densidad molar del adsorbato a la presión p en un poro de anchura w .

La forma más avanzada de esta teoría se denomina teoría del funcional de la densidad no local (NLDF) [EVANS, 1984]. La NLDF ha sido utilizada para describir fluidos confinados en poros estrechos [PETERSON, 1986; BALBUENA, 1993] y para analizar la distribución del tamaño de poro de carbones microporosos [LASTOSKIE, 1993].

Parte experimental

En este trabajo la superficie específica de los materiales se determinó mediante el método BET aplicado a las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C . La evaluación de la microporosidad se

realizó teniendo en cuenta los datos de adsorción de N_2 y CO_2 , con objeto de conocer en profundidad las características texturales de los materiales empleados y de contrastar el mayor número de resultados experimentales posibles. Así, el método DFT considerando geometría de poro tipo rendija se aplicó a las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196^\circ C$, mientras que la microporosidad más estrecha se determinó mediante las isothermas de adsorción de dióxido de carbono a $0^\circ C$, a las que se aplicó el método DR. En cuanto al volumen total de poros se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbido a una presión relativa de 0,99. Se emplearon dos equipos automáticos de adsorción, suministrados por Micromeritics: ASAP 2020 para la obtención de isothermas de nitrógeno, y TRISTAR 3020 para la adsorción de dióxido de carbono. Todas las muestras, previamente al análisis, fueron desgasificadas a vacío (ca. 10^{-1} Pa) a $120^\circ C$ durante 17 horas, siendo éstas las condiciones óptimas de preparación de los materiales empleados en este estudio para este tipo de análisis [FIGINI-ALBISETTI, 2010].

3.3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

La naturaleza química de un determinado material es un factor muy importante a tener en cuenta cuando se aborda el estudio de sus propiedades catalíticas y adsorbentes, así como también sus propiedades electroquímicas, ácido-base, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Por este motivo, junto con el estudio de la estructura porosa, se abordó el conocimiento de su química superficial utilizando distintas técnicas que se describen a continuación.

Análisis elemental

El análisis elemental de un material de carbono permite la cuantificación de los heteroátomos presentes en la matriz carbonosa, lo cual proporciona una primera visión de los posibles grupos funcionales que podrían estar presentes en la muestra. Para la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, las muestras se queman a alta temperatura ($\sim 1200^\circ C$) en flujo de oxígeno.

Previamente a la realización del análisis elemental, se procedió a desgasificar las muestras a vacío y a una temperatura de $120^\circ C$ durante 17 horas, con objeto de eliminar las posibles sustancias fisisorbidas en la superficie (por ejemplo, la humedad) durante la exposición de las mismas a las condiciones ambientales. Las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno se llevaron a cabo en un aparato comercial LECO CHN-2000 (ASTM D-5373), mientras que el azufre total se determinó en un aparato LECO S-144DR (ASTM D-4239). El contenido en oxígeno fue determinado directamente mediante microanálisis, usando un microanalizador CHNS-932.

Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis muy poderosa para la detección y cuantificación de un gran número de elementos químicos, especialmente elementos

metálicos, presentes en la muestra en bajas concentraciones (mg/dm^3). Esta técnica se basa en determinar especies atómicas en función de la absorción de energía radiante a una longitud de onda específica. En la práctica, las especies atómicas se obtienen previa vaporización y atomización de las muestras, la cual se consigue mediante una llama (aire-acetileno o N_2O -acetileno). Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el analito, estando la cantidad de fotones absorbidos determinada por la ley de Lambert-Beer.

Con el objeto de determinar la composición de la material mineral presente en uno de los carbones activados estudiados en esta investigación (muestra Q). Para ellos se obtuvieron previamente las cenizas del carbón activado mediante calcinación a alta temperatura. Para su análisis por AAS, las cenizas obtenidas fueron disueltas mediante fusión alcalina y posterior digestión ácida ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) en crisoles de platino. El equipo utilizado fue un espectrómetro AA-6300 Shimadzu con corrección de fondo por el método de lámpara de deuterio (BGC- D_2).

Espectroscopia de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible (ERD UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible (190-800 nm). En el caso de catalizadores sólidos la técnica más empleada es la reflectancia difusa, que observa la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y, por lo tanto, permite el cálculo del *band gap*.

La medida de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. La reflexión tiene dos componentes, especular y difusa, siendo esta última la que aporta información útil acerca de la muestra. El cálculo de la reflectancia difusa se puede racionalizar mediante la teoría de Kubelka-Munk [KUBELKA, 1931], que proporciona una relación para la radiación reflejada en función de las constantes de absorción (k_{ab}) y dispersión (k_s) según la ecuación:

$$f(R_L) = \frac{(1 - R_L)^2}{2R_L} = \frac{k_{ab}}{k_s} \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

siendo R_L la reflectancia lumínica relativa utilizando un patrón de referencia.

Los espectros de absorción UV-Vis de los diferentes materiales se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450, el cual dispone de un accesorio llamado esfera

integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. Como patrón de referencia se utilizó sulfato de bario (BaSO_4). Los espectros de absorción han sido registrados en el intervalo de longitudes de onda de 200-700 nm, utilizando un tamaño de paso de 1 nm. Los espectros se obtuvieron en modo reflectancia o absorbancia. Es importante destacar que el espectro no proporciona relación directa entre la intensidad de la banda y la concentración, en contra de lo que habitualmente sucede en espectros de absorción con muestras líquidas.

Punto de carga cero (pH_{PZC})

El punto de carga cero de un determinado material se define como el pH al cual la carga neta de la superficie total (interna más externa) del material es cero; es decir, presenta el mismo número de cargas positivas que negativas en su superficie [NOH, 1989]. La determinación del punto de carga cero permite conocer la tendencia de la superficie de una muestra a cargarse negativa o positivamente en función de las condiciones ambientales exteriores (p. ej. pH de la disolución).

El pH del punto de carga cero ha sido evaluado para cada una de las muestras mediante el método de valoración másica [ANIA, 2007B], basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido. El método consiste en poner en contacto una cantidad del sólido con un volumen de agua destilada, bajo atmósfera inerte de nitrógeno y con agitación continua hasta alcanzar el equilibrio (típicamente 48 horas). Una vez alcanzado éste, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade una nueva cantidad de agua destilada para obtener una nueva dilución. Valores típicos del sólido en agua son 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 %; por encima del 20 % no es aconsejable medir el pH, dada la elevada densidad de las disoluciones.

Análisis Térmico

Los cambios en la masa de una muestra en función de la temperatura constituyen la base de la termogravimetría (TG), en la cual dichos cambios de masa son medidos de forma continua, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento [GALLAGHER, 1998]. La Desorción Térmica Programada (DTP) es una técnica especialmente apropiada para la caracterización de superficies [HAYDAR, 2000; BANDOSZ, 2006]. Es posible caracterizar los grupos funcionales superficiales de los materiales de carbono, considerando que un tratamiento térmico en atmósfera inerte de dichos grupos funcionales da lugar a diferentes reacciones de descomposición. Así, es ampliamente conocido que los grupos funcionales de tipo carboxílico se descomponen mediante calentamiento (reacción de descarboxilación) en dióxido de carbono y vapor de agua. Asimismo, los grupos de tipo quinona o fenoles se descomponen en monóxido de carbono y monóxido de carbono y agua, respectivamente (reacción de descarbonilación).

En este trabajo, el análisis térmico fue llevado a cabo usando una termobalanza Labsys Setaram, bajo un flujo de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, con una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$,

hasta alcanzar una temperatura final de 900°C. Cada medida se realizó usando aproximadamente unos 25-30 mg de muestra.

En algunos casos, se llevaron a cabo experimentos de DTP acoplando el reactor donde se lleva a cabo la etapa de desvolatilización - en flujo o en alto vacío (10^{-3} Pa) - a un espectrómetro de masas (Balzers) que permite analizar la composición de los gases desorbidos durante el tratamiento térmico de los materiales (artículo II).

Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, comprendida entre 10^{-2} y 10 nm. Cuando se usa con fines analíticos se emplean longitudes de onda en el intervalo 0,01-2,5 nm. Al igual que ocurre con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia con la que interactúa da lugar a dispersión. La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente 2θ), se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Esta técnica es de máxima utilidad para el estudio cualitativo (o incluso cuantitativo en algunos casos) de sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de los cristales y la posición de los átomos en la red [SKOOG, 1993].

Para la obtención de los difractogramas de las muestras presentadas en este trabajo se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con un espejo Göbel y tubo de radiación de Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm), con un paso de radiación de $0,02^\circ$ a una velocidad de 1 segundo por paso.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido persigue obtener información acerca de la superficie externa de las partículas de un determinado material. La técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones, de modo que la interacción entre ambos da lugar a una gran variedad de señales que permiten obtener información sobre la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química.

En este trabajo se ha empleado un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scan Electronic Microscope) modelo Zeiss DSM 942 equipado con un detector EDX (Link-Isis) con el que se ha operado en modo de electrones secundarios. Las muestras no requieren ningún tratamiento previo.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Esta técnica permite determinar la ordenación, morfología y dimensiones de los materiales preparados. La microscopía TEM permite conseguir resoluciones de hasta 0,3 nm y está indicada para materiales que presentan tamaños de cristal reducidos ($< 1 \mu\text{m}$).

Las microfotografías de TEM se realizaron en un microscopio Philips CM 200, dotado de un filamento de wolframio con una tensión aceleradora de 200 kV.

Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Este tipo de espectroscopia se basa en las transiciones entre niveles de energía de un sistema paramagnético, al desdoblarse éstos por la aplicación de un campo magnético estático externo. En particular, la resonancia de espín electrónico estudia los dipolos magnéticos de origen electrónico y, dado que la magnitud que los gobierna es el magnetón de Bohr, habitualmente se manifiesta en el intervalo de las microondas (109-1011 Hz, para la banda X).

La mayor parte de las moléculas tienen todos sus electrones con espines apareados o antiparalelos; por lo tanto, el espín resultante y por consiguiente su momento magnético valen cero y no presentan resonancia paramagnética. Sin embargo, hay un número importante de sistemas con electrones desapareados que sí pueden ser estudiados por esta técnica. Este es el caso de especies tan determinantes en el mecanismo del proceso fotocatalítico como los radicales libres, los cuales poseen un momento magnético y dan lugar a espectros simétricos. Sin embargo, y debido a su alta reactividad, es necesario el empleo de trampas de espín (*spin trapping*) [HOFFMAN, 1961; JANZEN, 1969] para su análisis por esta técnica. En este caso se empleó 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) como trampa para identificar y cuantificar los radicales $\bullet\text{OH}$ formados durante la irradiación en agua de los diferentes fotocatalizadores estudiados (Figura 3.4).

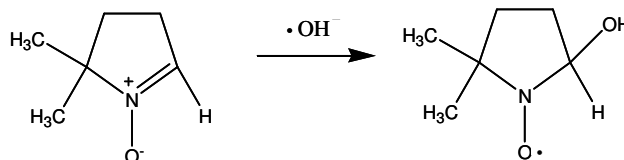


Figura 3.4. Mecanismo de atrapamiento de radicales hidroxilo con DMPO para su detección y cuantificación por RPE.

El equipo utilizado para llevar a cabo estos experimentos fue un espectrómetro Bruker ESR 300E operando en banda X (9,69 GHz).

3.4. METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN

A continuación se describe la metodología seguida en los experimentos de fotodegradación de fenol. En primer lugar se describen los experimentos llevados a cabo en disolución, es decir, aquellos en los que concurren los fenómenos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis, y que se corresponden con la primera parte de los resultados. Posteriormente se detalla el procedimiento seguido en la irradiación de carbones activados previa adsorción del contaminante en su porosidad, y cuyos resultados se exponen en los artículos V y VI.

3.4.1. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN

Estos ensayos consistieron en poner en contacto el catalizador y la disolución de fenol (concentración inicial de 100 ppm) bajo agitación continua, comenzando la irradiación en ese mismo momento. El reactor en el que se llevaron a cabo estos experimentos consiste en un matraz de vidrio de 400 cm³ de capacidad con tres bocas en la parte superior para la toma de muestra. La lámpara se encuentra suspendida en posición vertical en el interior del reactor dentro de un tubo de inmersión de cuarzo, y rodeada por una camisa para su refrigeración mediante flujo de agua. Así, la temperatura del medio de reacción permanece constante (25°C) durante todo el experimento, el cual se lleva a cabo durante 6 horas. A intervalos regulares de tiempo se toman alícuotas (1 cm³) de la disolución para analizar su composición mediante distintas técnicas que serán descritas más adelante en este apartado.

Con el propósito de que la intensidad de luz proporcionada por las lámparas fuese constante, éstas se calentaron durante 20 minutos antes de poner en marcha el experimento. Un agitador magnético, un equipo de refrigeración y la fuente eléctrica de la lámpara completan el sistema experimental (Figura 3.5).

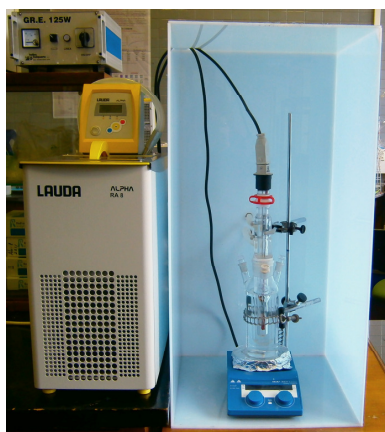


Figura 3.5. *Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de fotodegradación.*

Por otro lado, y especialmente en el caso de aquellos materiales con elevada porosidad, se realizaron experimentos de adsorción en oscuridad para evaluar así la capacidad de retención del contaminante de cada uno de ellos. El procedimiento experimental seguido es el mismo que se ha utilizado en los ensayos de fotodegradación pero en ausencia de irradiación.

3.4.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN CON PRE-ADSORCIÓN

Además de los ensayos de fotodegradación en disolución descritos en el apartado anterior, se planificaron experimentos de fotodegradación alternativos con el objetivo de evaluar la

fotodescomposición del fenol en el interior de la porosidad de los carbones activados; en este caso, la irradiación de las muestras está precedida por una etapa de pre-adsorción (Figura 3.6).

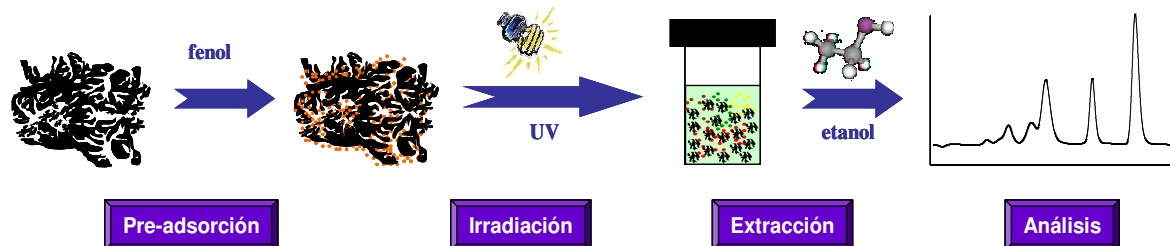


Figura 3.6. Etapas del procedimiento experimental en los experimentos de fotodegradación con pre-adsorción.

Para ello se ponen en contacto bajo agitación los diferentes carbones activados con una disolución de fenol, esperando un tiempo determinado hasta que todo el contaminante es retenido en el interior de la porosidad de los materiales. Teniendo en cuenta las diferentes capacidades de adsorción de los carbones estudiados - debido tanto a sus diferentes propiedades físico-químicas como texturales - y con el objetivo de que el proceso de adsorción fuese relativamente rápido, se empleó una relación másica CA:fenol elevada (75:1) que se mantuvo constante para todos los carbones activados. Una vez incorporado el contaminante en los carbones activados, la segunda etapa consiste en irradiar con luz UV los catalizadores pre-adsorbidos; es conveniente indicar que en este momento todo el contaminante está retenido en el interior de la porosidad de los materiales, y por tanto no hay fotólisis por degradación directa desde la disolución. Finalmente, tras la irradiación, se realiza una extracción de los sólidos carbonosos con etanol. Cabe mencionar que un paso previo a la realización de estos experimentos es la determinación de la constante de extracción del fenol y de sus productos aromáticos de descomposición en etanol para cada material empleado. Asimismo se analiza la fase acuosa para comprobar si han tenido lugar procesos de desorción y/o lixiviación.

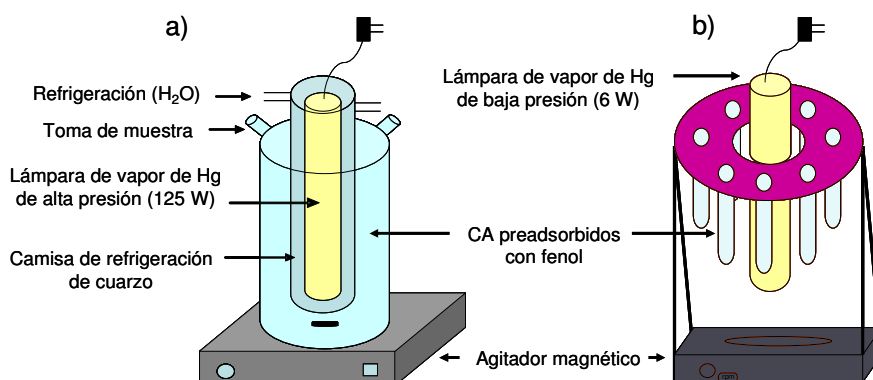


Figura 3.7. Configuraciones de los experimentos de fotodegradación con pre-adsorción: a) reactor concéntrico y, b) en carrusel.

En este tipo de experimentos la irradiación de las muestras pre-adsorbidas se ha realizado con dos configuraciones diferentes (Figura 3.7): el primero de ellos es el dispositivo anteriormente descrito para los experimentos en disolución; el segundo consiste en una disposición de tipo carrusel con tubos de reacción (catalizador + disolución) ocupando posiciones fijas alrededor de la lámpara.

En ambas configuraciones experimentales (en disolución y con pre-adsorción) la evolución de la composición de la disolución durante los experimentos de fotodegradación y adsorción se realiza mediante las técnicas que se describen a continuación:

Carbono orgánico total (COT)

El análisis del carbono orgánico total de la disolución final permite determinar el grado de mineralización del contaminante alcanzado tras el proceso fotocatalítico. Para ello es preciso determinar tanto el contenido en carbono total (CT) como inorgánico (CI) de la muestra acuosa, de forma que la diferencia entre ambos valores nos proporciona el carbono orgánico total. En el caso del carbono total la muestra es sometida a una combustión catalítica y posterior análisis del CO₂ generado, de acuerdo con la norma internacional UNE-EN 1484:1998. Por otro lado, el carbono procedente de los carbonatos y del dióxido de carbono disuelto de la muestra se corresponde con el carbono inorgánico. El método consiste en hacer reaccionar la muestra con ácido fosfórico (H₃PO₄), analizándose el CO₂ formado de manera análoga al caso anterior. El equipo utilizado es el modelo TOC-VCPH E200V de la marca Shimadzu.

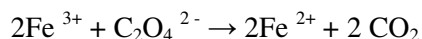
Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La concentración de fenol y de los productos aromáticos intermedios de degradación se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa. Este tipo de cromatografía permite separar moléculas según su polaridad. La fase estacionaria es una matriz apolar comúnmente constituida por sílice químicamente modificada con hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos de diferentes tipos, mientras que la fase móvil es polar. La columna más comúnmente empleada para este tipo de aplicaciones consiste en una sílice funcionalizada con octadecilsilano y se denomina C18.

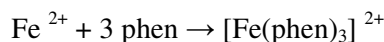
Se empleó un cromatógrafo Shimadzu con columna de fase reversa (Spherisorb C18, 125 mm x 4 mm, d_p = 5 μm), utilizando como fase móvil una mezcla de metanol-agua, y un detector UV-Vis de fotodiodo array. La columna se encuentra en el interior de un horno a 30°C. El eluyente circula con un caudal constante de 0,7 cm³/min y el volumen de inyección de muestra es de 20 microlitros. Coincidiendo con los respectivos máximos de los espectros de absorción, se seleccionaron las longitudes de onda de 245, 269, 273, 275 y 285 nm en el detector para la medida de la concentración de benzoquinona, fenol, resorcinol, pirocatecol e hidroquinona, respectivamente. Todas las muestras fueron filtradas a través de membranas de 0,45 μm de tamaño de poro previamente a su análisis por cromatografía.

3.5. FUENTES DE RADIACIÓN

Con el propósito de estudiar el efecto tanto de la longitud de onda como del flujo fotónico incidentes sobre el rendimiento fotocatalítico de diversos materiales en la foto-oxidación de fenol en agua, se han realizado ensayos de fotodegradación con diversas fuentes de radiación. El flujo fotónico incidente de cada una de ellas fue evaluado periódicamente mediante actinometría. Para que el valor de la intensidad sea una medida precisa, las condiciones de fotólisis del actinómetro (sustancia química cuyo rendimiento cuántico es conocido) deben ser similares a las usadas en la irradiación de las muestras. El actinómetro utilizado en este trabajo ha sido el ferrioxalato de potasio debido a su idoneidad para fotometría policromática [HATCHARD, 1956]. Cuando una disolución de iones de ferrioxalato es expuesta a una longitud de onda menor de 490 nm experimenta una fotodescomposición de acuerdo a la siguiente ecuación química que representa el cambio neto:



El hierro (II) producido se cuantifica con 1,10-fenantrolina mediante la formación del complejo rojo de fenantrolina ferrosa que absorbe a 510 nm:



La técnica recomienda que se agregue una disolución reguladora (mezcla de acetato sódico y H_2SO_4) para controlar el pH en torno a valores de 5.

El flujo de fotones incidente en el sistema irradiado ($q_{n,p}$) y expresado en einstein/s (1 einstein = 1 mol de fotones) se calcula mediante la siguiente ecuación [KUHN, 2004]:

$$q_{n,p} = \frac{\Delta Abs_{\lambda} \cdot V_1 \cdot V_3}{\phi \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot V_2 \cdot b \cdot t} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

donde para el actinómetro escogido, $\phi = 1,2$, $b = 1$ cm, $\epsilon_{\lambda} = 11,1 \times 10^3$ dm³/mol·cm. Además, ΔAbs_{λ} es la variación de la absorbancia a una longitud de onda $\lambda = 510$ nm, t es el tiempo de irradiación en segundos, V_1 el volumen inicial de actinómetro a irradiar en cm³ y V_3/V_2 el factor de dilución empleado para la valoración con fenantrolina.

Tabla 3.1. Principales características de las fuentes de luz UV utilizadas.

Fuente	Potencia (W)	Flujo fotónico (einstein/s)	Densidad de flujo fotónico (einstein/dm ³ ·s)
Vapor de mercurio (alta presión)	125	$1,19 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-5}$
Vapor de mercurio (baja presión)	6	$2,35 - 4,17 \times 10^{-9}$	$2,35 - 4,17 \times 10^{-7}$
Fluorescente	40	$1,18 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-5}$

En la Tabla 3.1 se recogen los flujos fotónico así determinados y las principales características de las lámparas empleadas en los diversos experimentos. Es preciso aclarar que en el caso de la lámpara de vapor de mercurio de baja presión, empleada en la configuración en carrusel, se determinó el flujo fotónico incidente en cada una de las distintas posiciones fijas de irradiación.

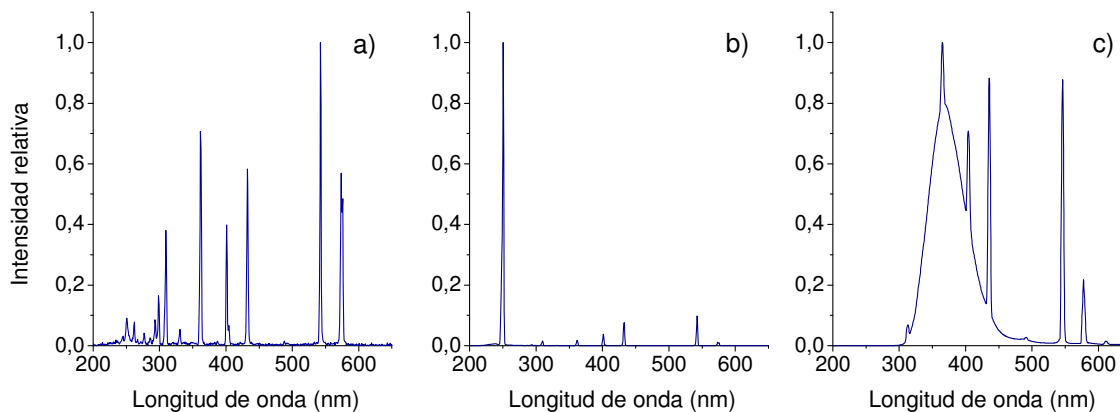


Figura 3.8. Espectros de emisión de las lámparas empleadas: a) vapor de mercurio de alta presión, b) vapor de mercurio de baja presión y c) fluorescente.

Tal y como se puede observar en sus respectivos espectros de emisión (Figura 3.8), no solo los flujos fotónicos varían de una a otra lámpara sino que también lo hacen las longitudes de onda de los respectivos máximos de emisión. Así, mientras la lámpara Hg125 barre todo el espectro de emisión comprendido entre 200-600 nm, la fuente F40 no presenta emisión por debajo de 300 nm (evitando así el proceso de fotólisis del fenol), y la lámpara Hg6 se caracteriza casi exclusivamente por un pico muy intenso de emisión a 250 nm.

4. RESULTADOS

4.1. TiO₂ SOPORTADO SOBRE MATERIALES DE CARBONO

En este primer bloque se recogen los resultados relacionados con la síntesis y evaluación fotocatalítica de catalizadores mixtos de óxido de titanio inmovilizado sobre diferentes materiales de carbono: esferas de carbono (artículo I), carbones activados (artículo III) y espumas de carbono (artículo IV). Asimismo, y debido al carácter poroso de algunos de estos materiales, se realizó un estudio de adsorción de fenol en carbones activados con diferente química superficial (artículo II). A continuación se realiza un resumen del contenido y conclusiones de estos cuatro artículos.

4.1.1. COMPOSITOS TiO₂-C NO POROSOS

Un primer paso en el estudio de la influencia de los materiales de carbono sobre la actividad fotocatalítica del óxido de titanio es la inmovilización de este semiconductor sobre un soporte carbonoso no poroso (artículo I). Para ello, y mediante una síntesis hidrotermal utilizando glucosa como precursor, se obtuvieron esferas de carbono (muestra CS) caracterizadas por una baja área superficial y la presencia de grupos oxigenados de carácter ácido en su superficie [SEVILLA, 2009]. Precisamente es la existencia de estas funcionalidades la que posibilita un recubrimiento homogéneo del semiconductor sobre el soporte carbonoso durante el proceso de hidrólisis del precursor del óxido de titanio [ZHENG, 2009]. Se obtuvieron así composites TiO₂-C con estructura núcleo-corteza o *core-shell* (muestra CSTi). Posteriormente se eliminó la matriz carbonosa mediante calcinación, obteniendo esferas huecas de óxido de titanio (muestra HSTi). Ambos tratamientos permiten no solo estudiar el papel que ejerce este material de carbono como soporte sino también como modulador de la morfología del TiO₂. Para ello, en primer lugar se caracterizaron exhaustivamente todas las muestras, resumiéndose a continuación los resultados más significativos.

El empleo de microscopía electrónica de transmisión permitió, en primer lugar, corroborar la obtención de esferas de carbono con tamaño uniforme tras el proceso de carbonización hidrotermal de la glucosa, así como la distribución homogénea del óxido de titanio sobre la superficie de éstas tras la síntesis del composite TiO₂-C [SUN, 2004], y, en último lugar, la obtención de esferas huecas de TiO₂. Las principales diferencias entre los fotocatalizadores sintetizados y el óxido de titanio comercial (P25) estriban, además de en su morfología, en sus propiedades texturales y cristalinas. Si bien los tres materiales estudiados presentan un bajo desarrollo textural con superficies BET inferiores a los 80 m²/g, al analizar sus isotermas de adsorción de N₂ se observan diferencias significativas. Mientras que las muestras CSTi y HSTi presentan una isoterma de adsorción de N₂ a -196°C de tipo IV de acuerdo con la clasificación BDDT, confirmando la presencia de mesoporosidad en las mismas, el óxido de titanio P25 presenta una isoterma de adsorción de N₂ de tipo II. Cabe mencionar que la presencia de un ciclo de histéresis a altas presiones en la isoterma del P25 se atribuye a la condensación del gas en la porosidad interparticular, puesto que las partículas de

óxido de titanio tienden a formar agregados, creándose poros cuyas dimensiones están dentro del intervalo de análisis de la técnica experimental empleada. Por otro lado los difractogramas de rayos X revelan un menor desarrollo cristalino de las muestras CSTi y HSTi que en el caso del P25, así como la presencia únicamente de la fase cristalina anatasa para los primeros mientras que en el caso del óxido comercial también se observa la presencia de la fase rutilo. Como contrapunto, las muestras HSTi y P25 presentan similares espectros de reflectancia difusa UV-Vis (dando lugar a un valor de *band gap* prácticamente idéntico), así como una respuesta electro y fotoelectroquímica muy parecida en ausencia y en presencia de radiación ultravioleta, respectivamente.

Una vez caracterizadas las muestras, se procedió a evaluar el rendimiento fotocatalítico del composite TiO₂-C y de las esferas huecas de óxido de titanio, y se comparó con el de los procesos de fotólisis y con el P25. Es importante resaltar que con el objetivo de facilitar la comparación entre los resultados obtenidos para las diferentes muestras, se mantuvo constante la concentración de óxido de titanio en el medio de reacción (0,5 g/dm³). Como se ha mencionado previamente, y debido al bajo desarrollo textural de todos los materiales empleados, y en especial a la ausencia de microporosidad en los mismos, el porcentaje de fenol adsorbido en la superficie de estos fotocatalizadores ($\leq 7\%$) es muy pequeño en comparación con el porcentaje total de contaminante eliminado ($> 68\%$), lo cual simplifica el estudio del proceso de fotodegradación. Tal y como puede observarse en la Figura 4.1, al ser irradiada la disolución de fenol en presencia de los materiales CSTi, HSTi y P25, tanto la cinética de desaparición del contaminante como su porcentaje final de eliminación son muy similares para los tres casos. Este mismo comportamiento se observa para el proceso fotolítico (ruptura de las moléculas de fenol inducida por la irradiación directa en ausencia de fotocatalizador).

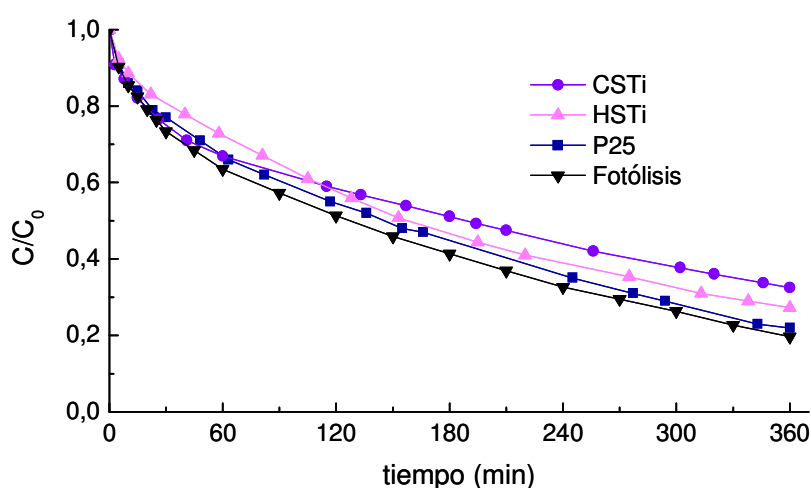


Figura 4.1. Evolución de la concentración de fenol con el tiempo en ausencia de catalizador (fotólisis) y al ser irradiados los materiales CSTi, HSTi y P25.

No obstante, el grado de mineralización final del fenol y la especiación de los productos aromáticos intermedios detectados permiten establecer diferencias notables en el mecanismo del proceso de fotodegradación para los materiales estudiados. En este punto es preciso aclarar que si

bien con el proceso de fotólisis se alcanza una tasa de eliminación de fenol del 80 % tras seis horas de irradiación, la mineralización del mismo es prácticamente inexistente (< 3 %), por lo que es preciso la utilización de un fotocatalizador que sea capaz no solo de descomponer las moléculas de fenol sino también las de sus productos de descomposición. Los valores de COT (Carbono Orgánico Total) medidos tras los experimentos bajo irradiación UV, ponen de manifiesto la mayor eficiencia fotocatalítica de las muestras CSTi y HSTi en comparación con el P25; en concreto, se alcanza una tasa de mineralización del fenol un 10 % superior respecto a la obtenida al emplear el óxido de titanio comercial. Este resultado está directamente relacionado con la concentración de los productos aromáticos intermedios (hidroquinona, benzoquinona y catecol) detectados durante el proceso de fotodegradación, siendo ésta notablemente inferior para las muestras con morfología esférica que para el P25. A priori, y teniendo en cuenta la mayor cristalinidad de la muestra comercial, cabría esperar justo el resultado opuesto, es decir, una mayor eficiencia fotocatalítica para el P25. Por lo tanto, en este caso en particular, los resultados obtenidos no se pueden explicar en base a la cristalinidad, sino a otros factores como el tamaño y la morfología de las partículas de óxido de titanio. Es muy probable que las conexiones interparticulares existentes en el P25 actúen como trampas de electrones incrementando la probabilidad de recombinación del par e^-/h^+ [BERGER, 2007]. Sin embargo una morfología esférica mesoporosa con una menor densidad de conexiones entre las partículas favorece la propagación de las cargas y la conductividad de los electrones a través de la superficie de las partículas de óxido de titanio [KANEKO, 2010]. Además, la estructura hueca de la muestra HSTi podría dar lugar a un mayor aprovechamiento de la luz en el seno poroso del material, aumentando de esta forma la cantidad de especies fotogeneradas (electrones y huecos) que intervienen en el proceso fotocatalítico [YU, 2008; BALA, 2008].

Por otro lado, y teniendo en cuenta los resultados casi idénticos de fotodegradación obtenidos para las muestras CSTi y HSTi, parece que en este caso la incorporación de carbono en la formulación del fotocatalizador no afecta a su eficiencia en la eliminación y mineralización del fenol. No obstante, no debería descartarse la posibilidad de que dicha aportación quedase camuflada por la influencia positiva de la morfología de las partículas de óxido de titanio en la eficiencia del proceso de fotodegradación. Pese a ello, el material de carbono utilizado como soporte juega un papel fundamental en la sedimentación y posterior recuperación del fotocatalizador del medio de reacción una vez finalizada la irradiación.

Tal y como puede observarse en la Figura 4.2, mientras que la disolución final en presencia de óxidos de titanio puros (muestras HSTi y P25) presenta una cierta turbidez, en el caso del composite CSTi, una vez que se detiene la agitación, la decantación se produce de forma mucho más rápida. Este fenómeno es de una gran relevancia en la completa recuperación y reutilización del catalizador en ciclos sucesivos [ARAÑA, 2003A].

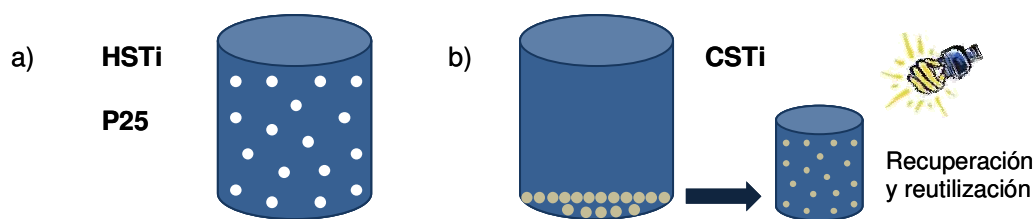


Figura 4.2. Aspecto de la disolución tras el ensayo de fotodegradación en presencia de a) TiO₂, b) composite TiO₂-C.

A continuación se resumen las principales conclusiones derivadas de este trabajo:

- El empleo de esferas de carbono como soporte y como modulador de la morfología del óxido de titanio permite la obtención de composites TiO₂-C y esferas huecas de TiO₂ con una elevada actividad fotocatalítica en la descontaminación de aguas.

- Pese a que las esferas huecas de carbono muestran unas propiedades ópticas y una respuesta electrofotocatalítica similar a la del P25, su eficiencia en la mineralización de fenol es superior a la de éste. Teniendo en cuenta el menor desarrollo cristalino de las esferas sintetizadas, este comportamiento debe atribuirse a su morfología y características texturales: la superficie esférica y mesoporosa de este material favorece la propagación de las cargas y minimiza los fenómenos de recombinación de los pares e⁻/h⁺.

- Por otro lado y dado que los rendimientos de fotodegradación y mineralización de fenol al llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos en presencia de las muestras CSTi y HSTi son muy parecidos, parece no observarse en este caso un efecto sinérgico entre el material de carbono y el semiconductor. No obstante, la presencia de la matriz carbonosa favorece la sedimentación del fotocatalizador tras la irradiación, obteniéndose así una mayor eficiencia práctica para el material CSTi. Este parámetro es de gran importancia en la implementación de estos materiales en procesos a escala real.

4.1.2. COMPOSITES TiO₂-C POROSOS

Como se ha comentado en secciones anteriores, cuando se utilizan materiales porosos como soportes, el proceso de fotodegradación ocurre simultáneamente al de adsorción. Debido a esto, es muy importante realizar un estudio minucioso de este último fenómeno aisladamente, para así, a posteriori, poder diferenciar la fracción de fenol que ha sido retenida en el interior de la porosidad del material de la fracción de fenol que ha sido fotodegradada. Asimismo la identificación de los diferentes tipos de centros de adsorción facilita la posterior regeneración del material, con la consiguiente posibilidad de su reutilización.

4.1.2.1. ADSORCIÓN

Con el propósito de estudiar en profundidad la influencia de las propiedades físico-químicas del material de carbono en el mecanismo de adsorción de fenol, se sometió el carbón activado más ampliamente utilizado en esta investigación (B) a una modificación de su química superficial, preservando sus propiedades texturales (artículo II). Para ello se incorporaron funcionalidades de tipo oxigenado mediante un tratamiento de oxidación por vía húmeda (muestra BO), las cuales fueron posteriormente eliminadas mediante un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 800°C (muestra BOH). Posteriormente estos tres carbones fueron saturados con una disolución concentrada de fenol y analizados mediante DTG-MS (técnica que aporta información muy valiosa acerca del mecanismo a través del cual se produce la retención del contaminante).

En función del tipo de interacciones que intervengan en el proceso de adsorción, ésta se puede clasificar en fisisorción, cuando intervienen fuerzas moleculares relativamente débiles de tipo van der Waals, y quimisorción, cuando se forman enlaces químicos fuertes entre el carbón activado y el adsorbato. La fracción fisisorbida de fenol se debe a la adsorción de las moléculas de fenol en la porosidad del adsorbente, a través de interacciones predominantemente de tipo dispersivo (no electrostáticas) [RADOVIC, 2000; ANIA, 2005B], como consecuencia de la interacción entre los electrones π del anillo aromático del fenol y los electrones π deslocalizados de las capas grafénicas del material de carbono. Este tipo de interacciones son esperables teniendo en cuenta el valor del pH de la disolución de fenol (ca. 6,5-7,0) durante los experimentos de adsorción, ya que en estas condiciones las moléculas de fenol se encuentran mayoritariamente no disociadas (pK_a fenol: 9,1). Por otro lado, la quimisorción de fenol se atribuye a las interacciones con los bordes de las capas grafénicas - que no contienen oxígeno - [MAGNE, 1986]. También es preciso tener en cuenta que debido al pequeño tamaño de la molécula de fenol (0,8 x 0,67 x 0,15 nm) [NAKAGAWA, 2004], éste será retenido preferentemente en los microporos de menor tamaño [BANDOSZ, 2006], cuyo potencial de adsorción es mayor.

Es importante señalar que el carbón activado seleccionado presenta una isoterma del tipo I de la clasificación BDDT, con una pequeña contribución del tipo IV, indicando que se trata de un material fundamentalmente microporoso, lo que favorecerá la adsorción del fenol. La isoterma muestra, además, un cierto desarrollo de la mesoporosidad con un pequeño ciclo de histéresis del tipo H4, donde las ramas de adsorción y desorción son paralelas, lo que indica poros preferentemente en forma de rendija [ROUQUEROL, 1999]. Teniendo en cuenta que tras la oxidación de este carbón se produce un ligero aumento en el volumen de ultramicroporos (determinados por la isoterma de adsorción de CO₂ a 0°C) cabría esperar una mayor capacidad de retención de fenol para la muestra BO. Sin embargo, se observa justo el comportamiento contrario, indicando este resultado por lo tanto que la capacidad de retención del fenol en el carbón activado va a depender tanto de su textura como

de su química superficial (principalmente de la presencia de grupos oxigenados) [CASTILLEJOS-LÓPEZ, 2008].

En los termogramas de los carbones activados B y BOH saturados se observaron una serie de picos correspondientes a la desorción de fenol. El primero de ellos, centrado a 225°C, se corresponde con la eliminación de la fracción de fenol fisisorbido; en cambio, los picos que aparecen a mayor temperatura (400°C, 550°C y 700°C) y que presentan una intensidad relativa mucho menor que el anterior, se corresponden con el fenol quimisorbido [TOTH, 2009; CASTILLEJOS-LÓPEZ, 2008]. Sin embargo, en el termograma del carbón BO únicamente se aprecia el pico relativo a la fisisorción de fenol. Además, la presencia de un pico adicional a temperaturas superiores a 600°C, se debe a la descomposición de los grupos superficiales presentes en esta muestra. Por lo tanto y a la vista de los resultados, parece evidente que la naturaleza y el número de centros de adsorción de fenol varían con las propiedades físico-químicas del CA.

Por otro lado, si se lleva a cabo una cuantificación del fenol fisisorbido, se observa que la diferencia de pérdida de masa para las tres muestras es prácticamente idéntica. Este resultado pone de manifiesto que la presencia de grupos oxigenados a la entrada de los poros no inhibe la adsorción física del fenol en el carbón, dependiendo ésta exclusivamente de las propiedades texturales del carbón activado, que en este caso son prácticamente idénticas para los tres materiales estudiados. En el caso de la quimisorción, es necesario realizar un estudio más exhaustivo para determinar las características del material de las que depende dicho fenómeno. Con este objetivo se procedió a la desgasificación de las muestras saturadas con fenol y su posterior análisis por DTG-MS. Para la muestra oxidada, y contrariamente a lo que cabría esperar a la vista de su perfil de desorción, la presencia de picos poco intensos correspondientes a las señales m/z 94 (C₆H₆O) y m/z 78 (C₆H₆⁺) a temperaturas comprendidas entre 400-600°C revela que incluso en este material hay una pequeña cantidad de fenol quimisorbido en su superficie. Por lo tanto, y debido a que se ha llevado a cabo un tratamiento de oxidación suave, la incorporación de grupos oxigenados ha bloqueado solo en parte los centros de quimisorción, permitiendo una cierta interacción del fenol con los bordes de las capas grafénicas. Además, una vez que se eliminan estas funcionalidades (muestra BOH), se recuperan todos los centros de quimisorción, por lo que se descarta la existencia de interacciones específicas entre las moléculas de fenol y los grupos ácidos incorporados.

Las diferencias en la fuerza de los enlaces involucrados en los dos tipos de fenómenos de adsorción quedan patentes al comparar la temperatura y tiempo de desgasificación necesarios para eliminar completamente el fenol fisisorbido (200°C, 3 h), con las correspondientes variables en el caso de la eliminación parcial del fenol quimisorbido (350°C, 17 h).

Por otro lado, el análisis del perfil de desorción del agua (m/z 18) a temperaturas comprendidas entre 200-500°C sigue una tendencia análoga a la del fenol para las muestras

saturadas. Este mismo resultado se obtuvo también para las muestras saturadas sometidas a un tratamiento posterior de desgasificación, y en las que, por lo tanto, se ha eliminado la humedad que podría contribuir a la aparición de dicha señal. Dicho hallazgo confirma la existencia de co-adsorción de moléculas de agua durante el proceso de adsorción de fenol [NEVSKAIA, 2001]. No obstante, no puede hacerse esta misma interpretación de los resultados a temperaturas superiores a 500°C, puesto que en este caso la presencia de la señal del agua puede provenir también del craqueo térmico del fenol así como de sus reacciones de condensación para formar dibenzofurano.

En cuanto a la completa regeneración del material de carbono tras la exposición al contaminante, ésta no se logra con tratamientos térmicos convencionales. Por un lado, si se somete el material a un proceso de desgasificación a temperaturas moderadas se consigue eliminar todo el fenol fisisorbido, pero no así la fracción adsorbida químicamente. Si por el contrario el tratamiento se realiza a altas temperaturas (800°C), se forman depósitos carbonosos (coque) debido al craqueo térmico del fenol provocando un cambio en la estructura porosa del material (en concreto un descenso en su superficie específica y volumen de poros, que se traducirá en una disminución de su capacidad de retención) [ANIA, 2005A].

A la vista de los resultados obtenidos y con el objetivo de clarificar la influencia del grado de oxidación del material en la capacidad de adsorción de fenol, este trabajo fue completado posteriormente realizando una oxidación progresiva del material de partida (B) para obtener así una serie de muestras con un contenido en oxígeno variable (entre 1,9 y 19,8 %).

En primer lugar se procedió a determinar la energía de desorción de los fenómenos de fisi- y quimisorción para toda la serie de carbones activados. Para ello, se utilizó la siguiente ecuación asumiendo una cinética de desorción tipo Arrhenius de segundo orden [MITTEMEIJER, 1988]:

$$\ln \frac{r_h}{T^2} = \ln \frac{A \cdot R}{E_d} - \frac{E_d}{R \cdot T} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde r_h es la velocidad de calentamiento, E_d es la energía de desorción, T la temperatura del pico de desorción, A el factor pre-exponencial y R la constante universal de los gases (8,31 kJ/mol). La representación de esta ecuación linearizada permite obtener los valores de la energía de desorción y del factor pre-exponencial a partir de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen. Tal y como se puede observar en la Figura 4.3, la energía de desorción del proceso de quimisorción es notablemente superior a la del fenómeno de fisisorción para todas las muestras estudiadas, poniendo una vez más de relieve la diferencia entre los tipos de enlace formados entre las moléculas de fenol y los distintos centros de adsorción. Asimismo se corrobora que la fisisorción depende exclusivamente de la porosidad del material, no variando la energía de desorción asociada a este proceso con el contenido en oxígeno. En el caso del proceso de quimisorción, a medida que se aumenta el contenido en oxígeno, la energía de desorción disminuye de acuerdo a una ecuación de segundo orden

(r^2 : 0,999). Esto es debido a que las interacciones de las moléculas de fenol con los bordes de las capas gráficas serán cada vez menores debido a la creciente ocupación de los mismos por los grupos oxigenados incorporados.

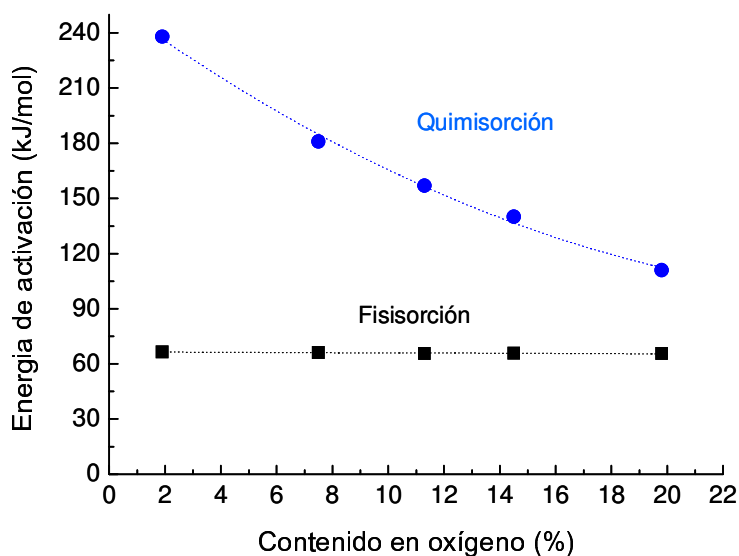


Figura 4.3. Relación entre las energías de desorción del proceso de fisi y quimisorción y el contenido en oxígeno de los CA.

El análisis por DTG-MS de las correspondientes muestras saturadas complementa la información anterior. En la Figura 4.4 se representa el perfil de DTG-MS de la señal m/z 78 ($C_6H_6^+$) de la serie de carbones activados con contenido creciente en oxígeno, tras la adsorción de fenol. En primer lugar se observa la presencia de un pico de desorción centrado a 200°C, de intensidad idéntica para todas las muestras, y correspondiente con el proceso de fisiorción, corroborando una vez más la independencia de las interacciones de tipo dispersivo con el grado de funcionalización de la superficie del adsorbente.

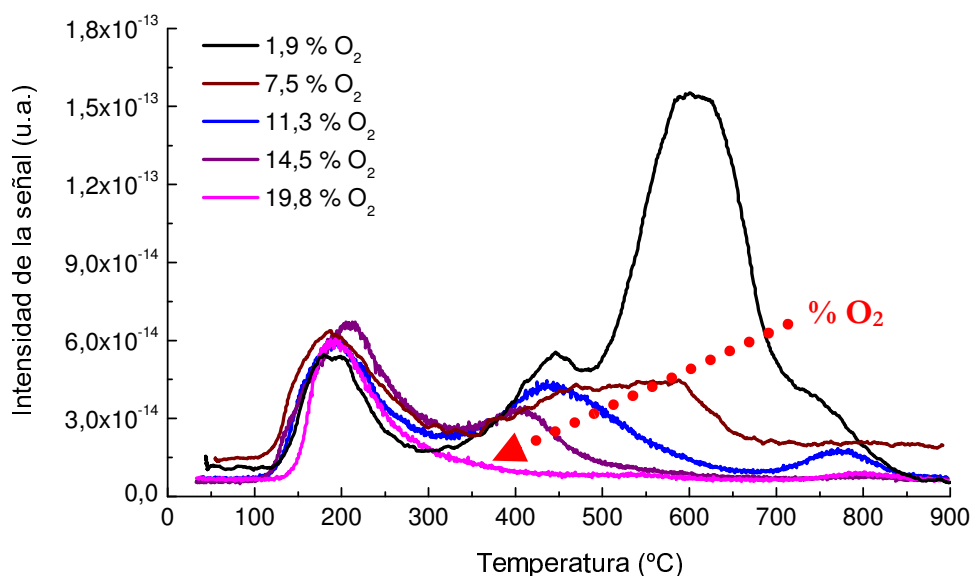


Figura 4.4. Perfil de TPD-MS de la señal m/z 78 de la serie de carbones activados con contenido creciente en oxígeno, tras la adsorción de fenol.

Por el contrario, a temperaturas superiores se observan diferencias notables entre las distintas muestras. En concreto, a medida que aumenta el grado de oxidación del carbón, la intensidad de las bandas de desorción a temperaturas superiores a 300°C va decayendo, no detectándose apenas señal para la muestra con un mayor contenido en oxígeno (19,8 %). Además, se observa que una oxidación suave de la muestra de partida da lugar a un brusco descenso en la intensidad del pico de desorción que presenta el carbón original a 600°C. Esto se corresponde con un descenso más acusado para las energías de desorción del proceso de quimisorción calculadas anteriormente entre las muestras con un 1,9 y 7,5 % O₂.

En resumen, las principales conclusiones del estudio del mecanismo de adsorción de fenol en carbones activados microporosos son las siguientes:

- La fisisorción de fenol en un carbón activado tiene lugar en un único tipo de centros de adsorción, y depende exclusivamente de la porosidad del carbón activado.
- Las moléculas de fenol interaccionan también con los bordes de los planos basales del carbón, observándose en el termograma distintos centros de adsorción a partir de una temperatura de 400°C. La incorporación de funcionalidades de tipo oxigenado en dichos bordes inhibe la quimisorción de fenol. Sin embargo, y dependiendo del grado de funcionalización alcanzado con el tratamiento de oxidación, los carbones hidrofílicos también pueden presentar una cierta contribución de quimisorción en el proceso de adsorción.
- Por otro lado, el estudio de la evolución de las señales de los experimentos de TPD-MS ha posibilitado la confirmación de la existencia de co-adsorción de moléculas de agua durante el proceso de adsorción de fenol.

4.1.2.2. CARBONES ACTIVADOS COMO SOPORTE

Una vez que se han dilucidado los fenómenos involucrados en el proceso de adsorción del contaminante, resulta posible realizar un estudio más pormenorizado del mecanismo de fotodegradación en presencia de catalizadores porosos. A continuación se prepararon composites porosos TiO₂-C con un contenido variable en el semiconductor (5-50 % en peso), utilizando como soporte el carbón activado con el que se llevó a cabo el estudio del proceso de adsorción. El objetivo de este trabajo (artículo III), consiste en determinar la relación óptima de las contribuciones de los fenómenos de adsorción y fotocatalisis al proceso de degradación global, variando para ello la proporción CA:TiO₂.

La caracterización de las muestras revela que las propiedades texturales de éstos se corresponden con los valores teóricos calculados a partir de las propiedades de sus precursores. Además, el hecho de que se observe una disminución progresiva del volumen de poros al ir aumentando el contenido en óxido de titanio, indica que la inmovilización del mismo tiene lugar

principalmente en la superficie externa del carbón activado. Por otra parte, los difractogramas de rayos X revelan que la presencia del carbón activado no altera la proporción de las fases cristalinas (anatasa y rutilo) presentes en el precursor P25. Sin embargo, y atendiendo a los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de la serie de muestras, a medida que se incrementa el contenido en la fase carbonosa, se produce un aumento progresivo de la capacidad del material para absorber radiaciones con una longitud de onda cada vez mayor.

Debido a que se está utilizando un material poroso como soporte, es necesario llevar a cabo ensayos de adsorción en idénticas condiciones que los experimentos de fotocatalisis pero en ausencia de irradiación. A estos experimentos se los ha denominado ensayos en oscuridad. De esta manera se puede evaluar la fracción de fenol eliminada debido a una reacción no catalítica (adsorción en el soporte poroso), y contrarrestar esta contribución de la eficiencia global de eliminación del contaminante y del rendimiento de fotodegradación. En los ensayos de este tipo llevados a cabo con la serie de composites, se observa que a medida que aumenta la proporción de P25 en el material, y debido a la disminución progresiva del volumen de microporos accesibles, el porcentaje de contaminante retenido es cada vez menor (excepto en el caso de la muestra con un contenido de P25 del 25 %). Asimismo, los termogramas de las muestras tras el experimento en oscuridad revelan que los centros de adsorción de fenol identificados en el apartado anterior para el carbón activado utilizado como soporte, siguen siendo los mismos tras la inmovilización del semiconductor. Además, y dado que el valor del punto de carga cero es prácticamente neutro para todos los composites, su superficie no se cargará durante los ensayos de adsorción. Por lo tanto, el proceso de adsorción en presencia de estos materiales híbridos estará gobernado por fuerzas dispersivas y la afinidad de las moléculas de fenol por la superficie del catalizador.

Bajo irradiación UV, y debido a la co-existencia de los fenómenos de adsorción y foto-oxidación, la velocidad de eliminación de fenol aumenta notablemente cuando el P25 es inmovilizado en el carbón activado. Tras 6 horas de irradiación la tasa de eliminación de fenol en presencia de P25 es de un 75 %, mientras que para aquellos composites con un contenido de óxido de titanio comprendido entre 5-15 %, es de un 95 %. Asimismo, la velocidad de eliminación de fenol del medio de reacción también aumenta en presencia del carbón activado, en especial para aquellos composites con un menor contenido en semiconductor y a tiempos cortos de reacción. La naturaleza de los compuestos intermedios aromáticos detectados en el medio de reacción también depende de la naturaleza del fotocatalizador empleado. En primer lugar, cabe mencionar que en presencia del óxido de titanio puro, se detectan mayores concentraciones de benzoquinona, hidroquinona y catecol que en el caso de los composites. Esto es debido a que el P25 es un material no poroso, por lo que todos los productos procedentes de la oxidación del fenol habrán de detectarse necesariamente en la disolución. Sin embargo, en los catalizadores mixtos TiO₂-carbono, debido a sus características texturales, una fracción de los contaminantes (fenol e intermedios) se encontrará retenida en el

interior de la red porosa del material. A este respecto, y teniendo en cuenta que los perfiles de DTG tras los experimentos bajo irradiación UV son prácticamente idénticos a los de adsorción, parece que estos compuestos, con una naturaleza química similar a la del fenol, se retienen en los mismos centros de adsorción identificados para éste. A medida que disminuye el contenido en P25 del composite, lo hace también la concentración de estos productos aromáticos, detectándose únicamente trazas de benzoquinona para el composite con un 5 % de semiconductor. Para aquellos catalizadores con un 10-15 % de óxido de titanio inmovilizado en su superficie, el compuesto aromático predominante detectado en la disolución es el catecol, cuya ruta de oxidación es más simple y rápida que en el caso de las quinonas [SANTOS, 2002], por lo que es esperable que el grado de mineralización alcanzado en el proceso sea mayor.

Por último, y tal y como se mencionó en el apartado 4.1, a la hora de evaluar el rendimiento fotocatalítico de estos materiales es preciso tener en cuenta la recuperación del mismo del medio de reacción tras el experimento de fotodegradación. Aquellos composites con un bajo porcentaje de TiO_2 , y debido a la granulometría del carbón activado empleado, presentan una sedimentación casi instantánea una vez que se detiene la agitación. Por el contrario, aquellos materiales con un mayor contenido en P25 (25-50 %), presentan problemas operacionales puesto que, en ciertos casos, las dos fases (CA y TiO_2) tienden a separarse durante el transcurso de los tratamientos (adsorción y fotodegradación).

Las principales conclusiones derivadas de este trabajo se exponen a continuación:

- La inmovilización de TiO_2 sobre un soporte carbonoso poroso acelera la velocidad y aumenta la tasa de eliminación de fenol en fase acuosa, confirmando el efecto sinérgico entre el material de carbono y el semiconductor, descrito en la introducción para este tipo de procesos.
- Tras los experimentos de fotodegradación llevados a cabo con aquellos composites con un menor contenido en P25 (5-15 %) no se detecta apenas fenol en la disolución final. Este mayor rendimiento puede estar relacionado no solo con su mayor capacidad de adsorción, sino también con la mayor capacidad de estas muestras para absorber radiación de mayores longitudes de onda.
- La foto-oxidación del fenol en presencia de los materiales con un 10 y 15 % de TiO_2 transcurre a través de la formación preferencial de catecol, favoreciendo la completa mineralización del contaminante.
- Debido a su rápida decantabilidad una vez finalizado el experimento, aquellos fotocatalizadores con un mayor contenido en la matriz carbonosa, presentan una mayor eficiencia práctica.

4.1.2.3. ESPUMAS DE CARBONO COMO SOPORTE

Con el objetivo de obtener una mayor información acerca del papel desempeñado por los materiales de carbono en el proceso de fotodegradación, se ha elegido también una espuma de carbono (muestra CF) como soporte para realizar un estudio comparativo con el carbón activado anterior (artículo IV). La elección de este material (obtenido a partir de brea de alquitrán de hulla) se ha realizado atendiendo a sus singulares características estructurales y texturales [CALVO, 2005]. Teniendo en cuenta los resultados del trabajo anterior, se eligió un porcentaje fijo de óxido de titanio del 10 % en peso para la preparación del composite con la espuma de carbono (muestra CFTi), siguiendo el mismo procedimiento experimental.

Tal y como puede apreciarse en la Figura 4.5, la muestra CF presenta un menor desarrollo textural que el carbón activado previamente estudiado en el artículo III (y denotado como AC en este trabajo). Además, en este caso la incorporación del óxido de titanio conlleva un mayor bloqueo de la estructura porosa. De hecho, el descenso en la S_{BET} del material tras la inmovilización del semiconductor es de un 56 %, mientras que en el caso del carbón activado es de solo un 10 %. Un análisis más exhaustivo de las propiedades texturales permite establecer que el óxido de titanio se deposita preferencialmente en los microporos de la espuma de carbono, en contraste con lo que se había observado para el carbón AC.

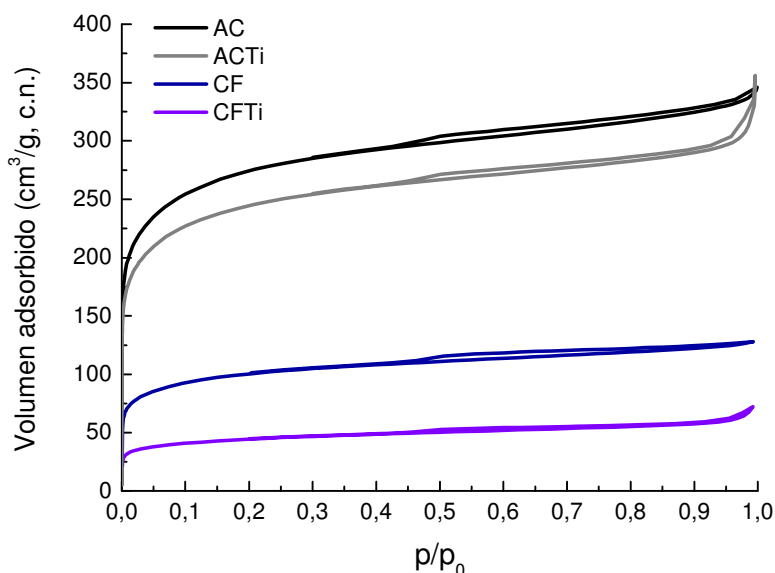


Figura 4.5. *Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de los soportes originales (AC y CF) y de sus correspondientes composites con óxido de titanio (ACTi y CFTi).*

En concordancia con la caracterización textural, las diferencias en el porcentaje de fenol adsorbido en los experimentos en oscuridad es notable: 28 (CFTi) vs 70 % (ACTi). Sin embargo, la cinética del proceso de adsorción es más rápida para el composite con la espuma de carbono, donde la mayor parte del fenol adsorbido es retenido durante los primeros treinta minutos de exposición. Esto es debido a que las espumas de carbono presentan simultáneamente una porosidad abierta, la

cual acelera los fenómenos de transferencia de materia, y un considerable volumen de microporos, favoreciendo así una retención más rápida del contaminante. Dicho de otro modo, los centros de adsorción de este material se encuentran más accesibles a las moléculas de fenol que en el composite ACTi, favoreciendo la difusión externa del contaminante. El análisis termogravimétrico de las muestras tras la adsorción de fenol establece, al igual que lo que se había observado anteriormente para el composite con carbón activado, que la incorporación de TiO₂ no altera el tipo de centros de adsorción presentes en la matriz carbonosa.

En cuanto a los experimentos de fotocatalisis, con la muestra CFTi también se obtienen mejores resultados de degradación de fenol que con el P25. Las constantes cinéticas del proceso de fotodegradación para ambos composites son muy similares, indicando que en los primeros estadios del proceso, la mayor accesibilidad de los centros de adsorción de la muestra CFTi tiene el mismo efecto que una elevada capacidad de adsorción (muestra ACTi). Asimismo, los dos materiales mixtos presentan idéntico perfil de degradación tras las tres primeras horas de tratamiento bajo irradiación UV, alcanzando prácticamente el mismo porcentaje de eliminación final de fenol. Este resultado proporciona una información muy valiosa, puesto que indica que el efecto sinérgico del material de carbono sobre el TiO₂ no está únicamente ligado a la capacidad de adsorción del primero. No obstante, es preciso resaltar que para tiempos intermedios de reacción, el composite con el carbón activado presenta una mayor eficiencia de fotodegradación. Esto es debido al colapso de los centros de adsorción disponibles en el composite con la espuma de carbono tras los primeros minutos de tratamiento; es decir, a partir de la primera media hora de irradiación la contribución del fenómeno de adsorción a la eliminación del contaminante es prácticamente nula en este caso. Por otra parte, la detección de catecol como compuesto aromático intermedio mayoritario durante el proceso de fotodegradación indica que la presencia de una matriz carbonosa (no solo un CA) cambia la vía de oxidación del fenol [ARAÑA, 2003B; KELLER, 2005], favoreciendo la mineralización del contaminante.

Este estudio comparativo de un carbón activado y una espuma de carbono empleados como soporte para la preparación de fotocatalizadores TiO₂-C porosos arroja las siguientes conclusiones:

- Mientras que la inmovilización de la especie inorgánica se produce en la superficie externa del carbón activado, en el caso de la espuma de carbono éste se deposita preferencialmente en los microporos, bloqueando en mayor medida la porosidad del material de carbono de partida.

- A pesar de su menor capacidad de retención de fenol, la muestra CFTi presenta una cinética más rápida de adsorción que el correspondiente composite con carbón activado, indicando que sus centros de adsorción se encuentran más accesibles.

- La elevada eficiencia de degradación de contaminante que presenta el composite con la espuma de carbono pone de manifiesto que entre las propiedades requeridas en un soporte de carbono óptimo, no es necesaria una elevada superficie específica sino una estructura porosa que

favorezca la difusión del contaminante hacia las partículas de óxido de titanio inmovilizadas en la superficie del fotocatalizador.

- El hecho de observar una distribución distinta de los intermedios aromáticos de degradación de fenol en presencia de un material de carbono indica que éste no solo acelera el proceso de fotodegradación debido a sus propiedades adsorbentes, sino que también modifica el mecanismo de la reacción de foto-oxidación.

Una vez que se ha estudiado en detalle el efecto sinérgico de la incorporación de un material de carbono (poroso o no) a la formulación del fotocatalizador, y teniendo en cuenta los óptimos resultados obtenidos con el carbón activado utilizado como soporte, en la siguiente sección se profundizará en el estudio de las interacciones que tienen lugar entre la luz ultravioleta y la superficie de este material.

ARTÍCULO I

Improved photocatalytic performance of mesoporous hollow and core-shell TiO₂ nanostructures

L. F. Velasco^{1,2}, M. Haro¹, J. Parmentier², R. Gadiou², C. Vix-Guterl², C. O. Ania^{1*}

¹ Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

² IS2M Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228 UHA, F-68057 Mulhouse, France

Abstract

The photo-electrochemical response and catalytic efficiency towards phenol photo-oxidation of mesoporous titania particles with spherical morphology has been explored. The catalysts were synthesized in two different arrangements using carbon spheres in a dual role as support and morphology director: hollow spherical titania particles and dense structures where the titania shell is surrounding a carbon core. Although the synthesized titania hollow spheres exhibited a similar photoelectrochemical behavior and optical properties than commercial P25, they showed a better photocatalytic response towards phenol photo-oxidation in terms of pollutant mineralization. This behavior can not be explained in terms of the crystallinity (found to be higher for P25), and has been attributed to both confinement effects in the mesoporosity of these catalysts, as well as to the spherical morphology of titania particles. The spherical arrangement of the titania surface would favor the fast motion of the charge carriers and minimize recombination processes. On the other hand, no clear contribution of the carbon phase to the enhanced photocatalytic response, since quite similar performance are observed for the hollow spheres and the core/shell composite. However, separation and filtration of the catalysts become easier for the carbon/titania composite, thereby improving the so-called practical efficiency.

Introduction

Triggered by the rising interest in the development of advanced oxidation processes (AOP) for wastewater remediation, heterogeneous photocatalysis has received much attention in the last years [1,2]. Particularly, extensive research is being carried out on the development of novel synthetic routes to improve the photocatalytic activity of conventional semiconductors -mostly TiO₂ and ZnO-, and ideally achieving the complete degradation (mineralization) of recalcitrant pollutants both in liquid and gas phase.

The low efficiency of AOP based on heterogeneous photocatalysis is mainly due to high surface recombination rates of the charge carriers, low efficiency under visible light, and separation (filtration), recovery and reutilization of the fine photocatalyst powders [3,4]. To overcome all these issues, different approaches are being considered such as doping with transition metal and nonmetal

ions, surface sensitization of dyes, design of nanostructured photocatalysts with controlled morphology, or immobilization on appropriate porous substrates [2, 5-11].

In this regard, the immobilization of semiconductors on carbonaceous supports has emerged as a useful alternative [12-17]. The photocatalytic performance of carbon/semiconductor composites has been reported over a variety of carbon sources, forms and morphologies (powders, fibers, foams, cloths), using different synthetic routes for both components of the hybrid catalyst material (varying the carbon and titania precursors) and for the catalyst preparation (mechanical mixture, coating by liquid impregnation, hydrothermal process, chemical vapor deposition, and so forth) [12,15]. The potential role of carbon materials in the enhanced photocatalytic response of carbon/semiconductor composites has not yet been fully understood, but generally attributed to either single or collective factors traditionally associated to visible light absorption of the composites, synergy effects due to textural features (i.e., surface area), strong interfacial electronic effects, and more recently the self-photochemical activity of certain carbon materials under UV light [2,12,13, 17-19].

On the other hand, the structural properties of the semiconductor also control its photocatalytic activity (i.e., due to crystal defects and recombination lifetime), thus the synthesis of catalysts with varied surface morphologies (hollow structures, nanofibers and nanotubes) has attracted great attention; the potential control over the catalysts structure (i.e., topology, morphology, particle size, crystallinity) has allowed to obtain materials with large light harvesting efficiencies and thus enhanced photocatalytic performance [2, 20-22].

Bearing all this in mind, the combination of a carbon matrix and TiO₂ with tailored architectures opens up the possibility to obtain catalysts with enhanced photo-activity. The aim of this study was to explore the photocatalytic activity of a series of catalysts prepared with different morphology and composition. For this purpose, carbon/titania composites were prepared using colloidal carbon spheres obtained by hydrothermal carbonization of polysaccharides. The dual role of the carbon spheres as support and scaffold (morphology director) enabled to obtain hybrid carbon/titania catalysts in a core-shell structure, as well as titania hollow spheres. Although the synthesis of such materials has already been described in the literature [23,24], their catalytic and photo-electrochemical behavior has been scarcely investigated [25,26]. Herein we have explored the photocatalytic activity of these core/shell and hollow sphere structures towards the photo-oxidation of a recalcitrant aromatic compound, aiming at throwing some light on the role of titania morphology.

Experimental

Synthesis of the catalysts and supports

In a typical synthesis of the carbon spheres used as support, an appropriate volume of 0.5 M glucose (Sigma Aldrich, France) solution was placed in a 400 mL Teflon-lined autoclave, and maintained at 180 °C for 10 hours to allow hydrothermal carbonization of the polysaccharide. The brownish solid

obtained was isolated from the solution by centrifugation, washed several times with water and ethanol and dried at 60 °C. This material was labeled as CS. The titania coating film was incorporated by dispersing the carbon support in an ethanol/acetonitrile (3:1) solution (Sigma Aldrich, France) containing titanium (IV) isopropoxide (Sigma Aldrich, France). After 2 h stirring, the solvents were removed by centrifugation and suspended in an ammonia solution (0.2 M) to carry out hydrothermal treatment in an autoclave at 180°C for 12 h [27]. After washing and drying, the resulting carbon/titania composite was labeled as CSTi. Additionally, CSTi composite was calcined at 550 °C for 2 hours to remove the carbon matrix and allow the development of photoactive crystalline phase of titania (anatase). Calcined samples were labeled as HSTi. For comparison reasons, the commercially available TiO₂ (P25 from Degussa, Evonik, Germany) was employed as a reference photocatalyst.

Photocatalytic and photo-electrochemical performance of the catalysts

Phenol photodegradation experiments under UV irradiation were followed by means of kinetics studies from batch experiments at room temperature. Briefly, about 0.5 g L⁻¹ of catalyst was placed in a photoreactor of 400 mL capacity, containing an aqueous solution of phenol of initial concentration 100 mg L⁻¹ (solution pH ca. 6 units). For comparison purposes, the mass of the composite was adjusted to provide the same fraction of titanium oxide used in the three catalysts. The UV irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (125 W, Helios Italquartz, Italy), vertically suspended in a cylindrical, double-walled quartz jacket cooled by flowing water, immersed in the solution. The water cell was used to control the temperature during the experiments, preventing any overheating of the suspension due to the irradiation. The suspensions were stirred (500 rpm) during the UV irradiation and small aliquots of the solution (~1 mL) were taken out at regular time intervals; phenol and its degradation intermediates were analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18, 125 mm x 4 mm), using a methanol-water mixture (5:95) as mobile phase, and a photodiode array detector. The samples were previously filtered using regenerated cellulose filter having mean pore size of 0.45 µm. Total Organic Carbon (TOC) of the solution was also measured in a TOC-V analyzer (Shimadzu).

The photolysis (non-catalyzed degradation reaction) of phenol was performed through the irradiation of an aqueous solution of phenol in the absence of catalyst. Dark adsorption (in the absence of UV irradiation) was also carried out under the same experimental conditions than UV irradiation, in order to evaluate the contribution of adsorption. All the experiments were done in triplicate and demonstrated to be reproducible; reported data represent the average values.

The photo-electrochemical behavior of the catalysts was investigated in a standard three electrodes system, using saturated calomel (SCE) and platinum wire as reference and counter electrodes, respectively. The working electrode consisted of a thin film of the catalyst deposited on indium tin oxide (ITO, Sigma Aldrich, Spain) conductive glass slides by spin-coating, dried at 100°C overnight

and subsequently annealed in a muffle furnace at 450 °C for 30 min in air. The prepared electrodes were immersed in a solution containing 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2) as inert electrolyte, placed in front of the UV lamp and allowed to equilibrate for ca. 1 hour. The photo-electrochemical response of the thin film electrodes upon on and off illumination was recorded on an electrochemical workstation (Biologic) applying a linear voltage sweep from -600 and +600 mV vs SCE at a scan rate of 20 mV/s. The transient photocurrent response of the electrodes at a fixed bias potential was also recorded for several times to evaluate the electron transfer mechanism and reproducibility of the prepared electrodes.

Physicochemical, textural and structural characterization of the catalysts

Textural characterization was carried out by measuring the N₂ adsorption isotherms at -196 °C in an automatic apparatus (Micrometrics ASAP 2010 M, USA). Before the experiments, the samples were outgassed under primary vacuum at 120°C overnight (VacPrep 061, Micrometrics, USA). The isotherms were used to calculate specific surface area S_{BET}, total pore volume V_T, and micropore volume using the DR formulism. Ultra high purity nitrogen (i.e., 99.9999 %) was purchased from Carbueros Metalicos (Spain). The morphology of the samples was characterized by transmission electron microscopy (TEM) on a Philips CM200 at 200 kV. The point of zero charge (pH_{PZC}) was determined by the mass titration method as indicated elsewhere [28] (using a pHmeter Basic 20+, Crison, Spain). X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Bruker instrument (D8 Advance) operating at 40kV and 40 mA and using CuKα (λ = 0.15406 nm) radiation. UV-Vis diffuse reflectance (DRUV) spectra were recorded on a Shimadzu spectrometer (UV-2501) equipped with an integrating sphere and using BaSO₄ as a blank reference.

Results and discussion

Characterization of the catalysts

A detailed characterization of the physico-chemical features of the synthesized catalysts was carried out, and it is presented in Table 1 and Figure 1.

The prepared carbon spheres (sample CS) display a low surface area (S_{BET} < 10 m²/g) and acidic (hydrophilic) character (point of zero charge about 3.8 pH units). Perfect sphere morphology with uniform particle size of the carbon spheres was confirmed by TEM (Figure 2); these parameters are in good agreement with previous studies in the literature describing the hydrothermal carbonization of polysaccharides at varied conditions [23,24]. On the other hand, CSTi showed a type IV nitrogen adsorption isotherm with a well defined hysteresis loop at relative pressures above 0.7; this indicates the presence of an opened somewhat mesoporous structure upon the incorporation of the titania layer. A similar shape was obtained after the calcination step carried out to burn-out the carbon matrix (sample HSTi), indicating that the titania hollow spheres still keep the mesoporous structure of pristine CSTi sample. This confirmed that the mesoporosity is mainly associated to the titania

layer, and that the texture of the titania layer was not significantly altered during the removal of the carbon spheres. Comparatively, commercial titania powders display a non-porous character, as evidenced by the type II nitrogen adsorption isotherm (Figure 1).

According to literature [29], carbon materials obtained by hydrothermal carbonization of saccharides are characterized by two distinct chemical regions in a core-shell configuration. The hydrophobic core is mainly constituted of cross-linked furanic and ether/keto-aliphatic chains, whereas the hydrophilic shell contains a high density of oxygen surface groups of acidic nature (i.e., hydroxyl, carbonyl, or carboxylic). The infrared spectra (not shown) and elemental analysis (Table 1) of herein synthesized carbon spheres confirmed the abundance of oxygen-containing surface functionalities. Such unusual chemical composition is of paramount importance to control the grafting of the titania precursor to the carbon surface during the synthesis of the carbon/titania composite.

Indeed, TEM images (Figure 2b) showed that sample CSTi displays a spherical morphology, which indicates the grafting of titanium oxide in the O-moieties of the carbon spheres during the sol-gel process, with no appreciable modification of size of the carbon spheres (see circles depicted in Figure 2a and 2b). Thus, CSTi has a core/shell structure where the shell is constituted by a homogenous titania thin layer surrounding the carbon core [23]. The carbon:titania ratio in the resulting composite was 48:52 wt.%, as measured by calcination of the sample. Moreover, the removal of the carbon scaffold by calcination at moderate temperature rendered titania particles in a hollow sphere configuration (Figure 2d), where the wall is constituted of TiO₂ particles with an estimated thickness of about 50-60 nm. The TEM images show that there was neither structural collapse nor sintering of titania particles during the calcination step.

The XRD patterns of the samples (Figure 3A) confirmed that anatase is the dominant crystalline phase in the titania particles, with the well defined characteristic peaks at 25.3°, 37.8° and 48°. In the case of the carbon/titania composite the broad band between 20-25°, characteristic of the reflections associated to amorphous carbon, was also evident. Based on the larger intensity of the diffraction peaks, it might also be inferred that the crystallinity is higher in P25 than in samples CSTi and HSTi. The optical properties of the samples were also explored by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy; the spectral differences are more evident in the Tauc plots shown in Figure 3B [30]. The spectrum of P25 presented the characteristic absorption sharp edge of the anatase form of TiO₂ (predominant phase) in the UV region raising above 400 nm (onset wavelength at about 380 nm). For CSTi, a pronounced increase in the absorption between 400-800 nm (visible range) was observed due to the carbon matrix; this has been attributed as either the presence of photo-sensitive functional groups on the carbon matrix [26] or the light absorption capacity of the carbon matrix itself [14,31,32]. The carbon doping seems to modify the optical response of titanium dioxide as a slight red-shift was observed in the DRUV spectrum of CSTi compared to HSTi. What is also interesting to remark is that the optical absorption bands of the titania hollow spheres is very close to that of commercial powders (sample P25), with the onset slightly shifted towards longer wavelengths.

Photo-electrochemical response of the catalysts

To investigate the effect of the morphology on the photo-electrochemical response of titania particles, photocurrent response experiments were carried out under UV pulsed irradiation cycles on the thin film electrodes casted on ITO slides. Due to the resistive character of the carbon spheres, the photogenerated current detected for the carbon/titania composite was extremely low (tens of microamperes), and could not be accurately and reproducibly detected. Consequently, only those results corresponding to HSTi and P25 were evaluated and will be discussed.

Voltammetry was employed to study the effect of the potential bias on the photocurrent response under UV illumination of the catalysts. Similar photo-electrochemical responses were obtained for both electrodes built on P25 and HSTi (see example in Figure 4a corresponding to sample HSTi), showing the characteristic shape of photocurrent-potential curves of an n-type semiconductor. At dark conditions two distinctive regions are observed depending on the applied potential. Below -0.3 V vs SCE, the cathodic current corresponds to the flux of electrons located in the accumulation region that appears at the interface semiconductor/electrolyte; above this potential value, the voltammograms show a flat signal corresponding to the depletion region where the current cannot flow and the electrode behaves like a diode.

Upon UV illumination, an anodic photocurrent appeared in both thin film electrodes (onset at ca. -0.4 V vs SCE) showing saturation at about 0 V vs SCE. This photocurrent arises from the separation of the photogenerated charge carriers (e^-/h^+) at the TiO_2 /electrolyte interface. In such conditions, the holes are readily reduced by an electron donor present in the electrolyte (i.e., H_2O) [33], while the photogenerated electrons are effectively transferred through TiO_2 grain boundaries to the counter electrode via the external circuit. In the low potential region, the separation between electrons and holes is in a rate-limiting process, thus the photocurrent increases with the applied potential. The photocurrent saturates at higher bias potentials (above 0 V vs SCE) due to limitation of the photo-hole capture process at the TiO_2 surface [34].

The transient photocurrent response upon on-off illumination cycles was also recorded for both samples. Figure 4b shows the characteristic curve obtained for an applied bias potential of ca. +0.5 V vs SCE. Again a similar photo-electrochemical response was obtained for both electrodes; as the photochemical behavior of titania greatly depends on the efficiency of electron-hole pair excitation, the electron-hole transfer, and the electron-hole pairs separation, these results anticipate a similar photocatalytic activity in both titania samples when exposed to light.

The photo-electrochemical response was characterized by a prompt increase in the photocurrent upon illumination, which retracted to original values almost instantaneously once the illumination was turned off. Quantitatively, small differences were detected in the photocurrent density for both thin film electrodes; according to literature, these are likely attributed to the variation in the thickness

of the film electrodes [35-37]. On the other hand, this effect could also be attributed to the lower crystallinity of the anatase phase in the hollow spheres compared to P25 (Figure 3a).

Photocatalytic activity towards phenol degradation

Phenol adsorption studies under dark conditions were performed for all three studied catalysts using the same operating conditions described for the photocatalytic experiments. This approach allowed to discriminate the fraction of photo-oxidized (degraded) pollutant in the catalytic reaction from that removed by adsorption when no irradiation applies (dark conditions). Obtained data showed that the amount of phenol adsorbed for P25 is almost negligible (below ca. 3 %), and it accounts for ca. 7 % in the case of HSTi and CSTi. These values are consistent with the low surface area and pore volumes of the catalysts as measured by gas adsorption (Table 1). In all cases, the contribution of adsorption to the overall phenol removal efficiency is very small for the three studied catalysts. It should also be pointed out that since the immobilization of the titania layer on the carbon matrix was based on chemical grafting on the O-surface groups that decorate the carbon surface, no leaching out of the photoactive particles was detected from solution during the photodegradation experiments at any time.

Data corresponding to phenol photolysis (non-catalyzed reaction) has also been included for comparison reasons. Under herein reported irradiation conditions (i.e., lamp characteristics, phenol initial concentration, solution pH), the photolytic breakdown of phenol was noticeable, with a large decrease in phenol concentration with time comparable to that obtained in the photocatalytic reactions (Table 2). However, analysis of the Total Organic Carbon (TOC) content of the solution indicated that -despite the decrease in phenol concentration- almost no mineralization (i.e., phenol conversion to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) was achieved by direct interaction with UV light. Phenol photolysis led to rising amounts of catechol (CAT), hydroquinone (HY), benzoquinone (BZ) and short alkyl-chain organic acids (SOA) as main degradation intermediates (Table 2).

On the other hand, the rate of phenol degradation upon of irradiation was very similar for the three catalysts (data not shown) although some differences were observed on the overall catalytic yields (Table 2). Indeed, the TOC values corresponding to the solution after 6 h of irradiation were similar for both CSTi and HSTi samples (i.e., 44 and 43 mg C/L, respectively). Moreover, these catalysts also promoted a higher mineralization of phenol than P25 through its conversion to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, as evidenced in Table 2. Bearing in mind the low contribution of adsorption to the overall process (as above-mentioned) for all three catalysts, these findings confirm the better photocatalytic performance of samples CSTi and HSTi compared to bulk P25. This behavior must be interpreted in terms of the structure and composition of the catalysts, rather than their porosity. This points out an interesting viewpoint on the role of the crystallinity and the morphology of photocatalysts with similar chemical composition (i.e., TiO_2), as major factors governing the photocatalytic activity of titania based materials (i.e., P25 vs HSTi).

Speciation of the degradation intermediates found in solution indicated the predominance of organic acids (Table 2) over aromatic intermediates (Figure 5) for all the samples. What is more interestingly inferred is that the relative abundance of the aromatic intermediates depends on the catalyst (Figure 5). For instance, large amounts of BZ and HY are detected when P25 is irradiated (compared to HSTi and CSTi), which is in good agreement with reported works in the literature for this material [38]. On the other hand, the intermediates evolution of the composite and the hollow spheres is quite similar. This points out the higher photocatalytic activity of the titania particles in a sphere morphology.

Since the photocatalytic performance of CSTi and HSTi are similar, in terms of mineralization and conversion, the presence of the carbon phase in the composite does not seem to play an important role affecting the photo-oxidation efficiency (compared to HSTi). These findings contrast with previous studies in the literature addressing the beneficial effect of carbon as a support on the photocatalytic performance of semiconductors [12, 13 and references therein], and attributing it to single and collective factors based on the combination of the photo-activity of the immobilized semiconductor and the structural, textural and electronic features of the carbon support (including the self photo-activity of certain carbon phases [19] and the role of O-containing surface groups of the carbon acting as charge injectors [39]).

Firstly, the improved photo-activity due to the contribution of confinement effects (adsorption) applies for both HSTi and CSTi, as they show similar porous features (Figure 1). So even though both samples outperform P25 (displaying a lower porosity), the positive effect (if any) of the carbon layer on CSTi over HSTi is not clear. Secondly, the plausible role of the O-containing groups of the carbon as charge injectors would be effectively suppressed here since the titania layer in CSTi is grafted on the O-moieties of the carbon spheres (chemical grafting could reduce the electron density of the oxygen atoms). Finally, the contribution of the self photo-activity provided by the carbon phase cannot be clearly demonstrated with the conventional photocatalytic tests herein reported [19]; this issue remains under investigation in our research group.

Summarizing, it seems that none of the plausible mechanisms explaining the role of carbon on the enhanced photocatalytic activity of carbon/titania composites would apply (or dominate) for CSTi; consequently, it is uncertain whether if the carbon phase has any effect on the photocatalytic response of the composite, or if this effect remains unnoticed behind that of the titania particles morphology.

On the other hand according to XRD patterns, samples CSTi and HSTi present lower crystallinity than commercial titania powders (Figure 3A), for which a better catalytic performance would have been expected for P25. However, our results indicate that the higher photocatalytic performance of titania hollow spheres cannot be explained in terms of the crystallinity of the anatase phase. Some other factors including the size and morphology of titania particles, the degree of aggregation and the absorption characteristics might likely be responsible for the enhanced photocatalytic activity. In this

regard, the small differences in the absorption characteristics observed for the catalysts (Figure 3B) are not expected to account for this behavior -the increase in the ability of HSTi and CSTi to harvest a higher fraction of light seems too small-, which should be then explained in terms of the morphology and composition.

It is interesting to point out that the morphology of the titania layer on samples CSTi and HSTi (which showed similar photocatalytic activity) is expected to be similar based on the synthetic procedure. In both cases it consists of a thin titania layer arranged in a spherical configuration, which in the case of CSTi is surrounded by a carbon core (dense) whereas for HSTi the main cavity is empty (hollow).

As for the different behavior inferred from the photo-electrochemical tests (where HSTi and P25 behave similarly) and the photocatalytic experiments (where HSTi outperforms P25), one has to consider that the thin film electrodes enable a fast and efficient separation of the photo-induced species, which are rapidly captured, reducing the interface recombination and decreasing the surface charge trap-site density. In contrast, in the photocatalytic experiments the situation is more complex due to the increased probability of losses due to recombination processes and light scattering (powders are suspended in the solution).

According to literature, intergrain boundaries (particle connections) increase the probability of recombination as they can behave as electron trap states [40]. This is more likely to happen in bulk titania powders (P25) where resistances associated to intergrain boundaries are expected to be higher than in the mesoporous hollow inner structure of HSTi particles [40]. The adequate morphology of HSTi due to an accessible mesoporous configuration at the spherical surface would favor the motion of the charge carriers and the electron conductivity through the surface of titania particles (despite the poor electron conductivity of TiO_2 itself) [41-43]. The hollow inner structure of HSTi has also been reported to enhance the light harvesting in the porous voids, and thus increasing the quantity of photogenerated electrons and holes to participate in the photocatalytic decomposition reactions [44,45]. All these features are key aspects leading to higher catalytic activity of hollow structures over large particles [46].

Finally, it is interesting to remark that an efficient photocatalyst should not only show high photocatalytic activity, but also lead to easy recovery from the solution. In this regard, while the solution after the treatment with P25 or HSTi has substantial turbidity, a fast and easy sedimentation was observed for the carbon/titania core shell composite. This fact is of primary importance since it makes possible the complete recovery and reutilization of the material. Similar observations on the positive effect of carbon supports on the decantability and so-called practical efficiency of carbon/semiconductor photocatalysts has been reported elsewhere [31]. Better photocatalytic efficiencies were achieved with HSTi and CSTi; since the greatest difference in the performance of both catalysts relies on their recovery after the experiments, a higher practical efficiency is achieved in the case of the carbon:titania core shells (which are more easily decantable). This represents a

clear advantage for the large scale implementation of the process, thus the carbon/titania composite may be considered a promising candidate for useful photocatalysts.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the financial support of the Spanish MICINN and FICYT (grants CTM2008/01956, CTM2011/02338 and PC10-002). LJV and MH thank CSIC for financial support (JAE-Pre and JAE-Doc contracts).

REFERENCES

- [1] Ollis, D.F., Al-Elkabi, H. Eds. Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [2] Henderson, M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, Surf. Sci. Reports 2011, 66, 185-297.
- [3] Pelizzetti, E; Serpone, N. Eds. Photocatalysis: fundamental and applications, Wiley-Interscience, New-York, 1983.
- [4] Linsebigler, A.L.; Guangquan, L.; Yate, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results, Chem. Rev. 1995, 95, 735-758.
- [5] Nie, X.; Zhuo, S.; Maeng, G.; Sohlberg, K. Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties, Int. J. Photoenergy, 2009, 294042.
- [6] Litter, M.I.; Navio, J.A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors, J. Photochem. Photobiol. A, Chem. 1996, 98, 171-181.
- [7] Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system, Langmuir 2000, 16, 2632-2641.
- [8] Sakthivel, S.; Kisch, H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, Angew. Chem. Int. Edit 2003, 42, 4908-4911.
- [9] Cho, Y.; Choi, W. Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO₂, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 966-970.
- [10] Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications, Appl. Catal. B: Environ. 2006, 6, 60-67.
- [11] Fernández, A.; Lassaletta, G.; Jiménez, V.M.; Justo, A.; González-Elipé, A.R.; Herrmann, J.M.; Tahiri, H.; Ait-Ichoi, Y. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, Appl. Catal. B Environ. 1995, 7, 49-63.
- [12] Leary, R.; Westwood, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, Carbon 2011, 49, 741-772.
- [13] Faria, J.L.; Wang, W.H. Carbon materials in photocatalysis (chapter 13), in: P. Serp, Figueiredo, J. L. Eds., Carbon Materials for Catalysis, Wiley & Sons, 2009.
- [14] Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M.; Tello-Rendón, E.; Garriga i Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J.A. TiO₂ activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation and decantability study, Appl. Catal. B: Environ. 2003, 44, 161-172.
- [15] Puma, G.L.; Bono, P.; Krishnaiah, D.; Collin, J.G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper, J. Hazard. Mater. 2008, 157, 209-219.
- [16] Velasco, L.F.; Tsyntsarski, B.; Petrova, B.; Budinova, T.; Petrov, N.; Parra, J.B.; Ania C.O. Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation, J. Hazard. Mater. 2010, 184, 843-848.
- [17] Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J.M. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, Appl. Catal. B Environ. 1998, 18, 281.

- [18] Velasco, L.F.; Parra, J.B.; Ania C.O., Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 5254-5258.
- [19] Velasco, L.F.; Fonseca, I.M.; Parra, J.B.; Lima, J.C.; Ania C.O. Photochemical behavior of activated carbons under UV irradiation, *Carbon* 2012, 50, 249-258.
- [20] Inagaki, M.; Kondo, N.; Nonaka, R.; Ito, E.; Toyoda, M.; Sogabe, K.; Tsumura T. Structure and photoactivity of titania derived from nanotubes and nanofibers, *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 1514-1521.
- [21] Ao, Y.H.; Xu, J.J.; Fu, D.G.; Yuan, C.W. Visible-light responsive C,N-codoped Titania hollow spheres for X-3B dye photodegradation, *Microp. Mesop. Mat.* 2009, 118, 382-386.
- [22] Yu, J.G.; Liu, S.W.; Yu, H.G. Microstructures and photo-activity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation, *J. Catal.* 2007, 249, 59-66.
- [23] Sun, X.; Li, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Edit* 2004, 43, 597-601.
- [24] Shen, W.; Zhu, Y.; Dong, C.; Gu, J.; Shi, J. A new strategy to synthesize TiO₂-hollow spheres using carbon spheres as template, *Chem. Lett.* 2005, 34, 840-841.
- [25] Ao, Y.H.; Xu, J.J.; Fu, D.G.; Yuan, C.W. Photoelectrochemical application of hollow titania film, *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 1812-1814.
- [26] Matos, J.; García, A.; Zhao, L.; Titirici, M.M. Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light, *Appl. Catal. A: General* 2010, 390, 175-182.
- [27] Zheng, R.B.; Meng, X.W.; Tang, F.Q. A general protocol to coat titania shell on carbon-based composite cores using carbon as coupling agent, *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 1235-1240.
- [28] Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 130, 157-164.
- [29] Sevilla, M.; Fuertes, A.B. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chem.-Eur. J.* 2009, 15, 4195-4203.
- [30] López, R.; Gómez, R. Band gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J. Sol.-Gel Sci. Technol.*, 2012, 61, 1.
- [31] Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M.; Tello Rendón, E.; Garriga i Cabo, C.; González-Díaz, C.; Herrera-Melián, J.A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J.A. TiO₂ activation by using activated carbon as a support Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 44, 153-160.
- [32] Velasco, L.F.; Parra, J.B.; Ania, C.O. Phenol Adsorption and Photo-oxidation on Porous Carbon/Titania Composites, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2010, 28, 727-738.
- [33] Yang, M.; Li, L.H.; Zhang, S.Q.; Li, G.Y.; Zhao, H.J. Preparation, characterisation and sensing application of inkjet-printed nanostructured TiO₂ photoanode, *Sens. Actuators B: Chem.* 2010, 147, 622-628.
- [34] Jiang, D.L.; Zhao, H.J.; Zhang, S.Q.; John, R. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO₂ film electrodes: Photocatalytic oxidation of glucose, *J. Phy. Chem. B* 2003, 107, 12774-12780.
- [35] Lana-Villarreal, T.; Mao, Y.B.; Wong, S.S.; Gomez, R. Photoelectrochemical behaviour of anatase nanoporous films: effect of the nanoparticle organization, *Nanoscale* 2010, 2, 1690-1698.
- [36] J. G. Yu, X. J. Zhao, Q. N. Zhao, Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films, *J. Mater. Sci. Lett.* 2000, 19, 1015-1017.
- [37] Jung, S.C.; Kim, S.J.; Imaishi, N.; Cho, Y.I. Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities, *Appl. Catal. B-Environ.* 2005, 55, 253-257.
- [38] Azevedo, E.B.; Torres, A.R.; Neto, F.R.A.; Dezotti, M. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media in an annular reactor: hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity, *Braz. J. Chem. Eng.* 2009, 26, 75-87.

- [39] Ocampo-Perez, R.; Sanchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Leyva-Ramos, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine, *Appl. Catal. B-Environ.* 2011, 104, 177-184.
- [40] Berger, T.; Lana-Villarreal, T.; Monllor-Satoca, D.; Gomez, R. An electrochemical study on the nature of trap states in nanocrystalline rutile thin films, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 9936-9942.
- [41] Kaneko, M.; Suzuki, S.; Ueno, H.; Nemoto, J.; Fujii, Y. Photoelectrochemical decomposition of bio-related compounds at a nanoporous semiconductor film photoanode and their photocurrent-photovoltage characteristics, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 3068-3074.
- [42] Syoufian, A.; Satriya, O.H.; Nakashima, K. Photocatalytic activity of titania hollow spheres: Photodecomposition of methylene blue as a target molecule, *Catal. Commun.* 2007, 8, 755-759.
- [43] J. G. Yu, J. Zhang, A simple template-free approach to TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans.* 2010, 39, 5860-5867.
- [44] Yu, J.G.; Yu, X.X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 4902-4907.
- [45] Yu, J.G.; Wang, G.H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of mesoporous titania hollow microspheres, *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69, 1147-1151.
- [46] Bala, H; Yu, Y.H.; Zhang, H.S. Synthesis and photocatalytic oxidation properties of titania hollow spheres, *Mater. Lett.* 2008, 62, 2070-2073.

Figures

Figure 1. N₂ adsorption isotherms at -196 °C of the synthesized photocatalysts.

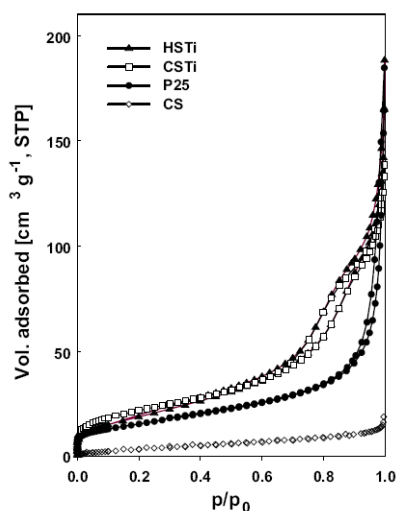


Figure 2. TEM images of the (A) carbon spheres, (B) core/shell carbon/titania composite (C) P25 and (D) titania hollow spheres.

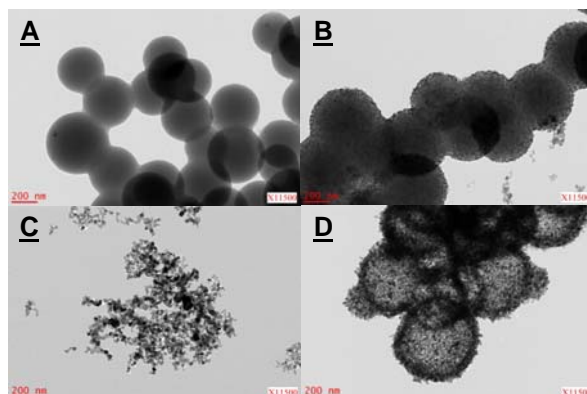


Figure 3. (left) XRD patterns of the core/shell carbon/titania composite, P25 and titania hollow spheres; (right) DRUV spectra of the studied photocatalysts

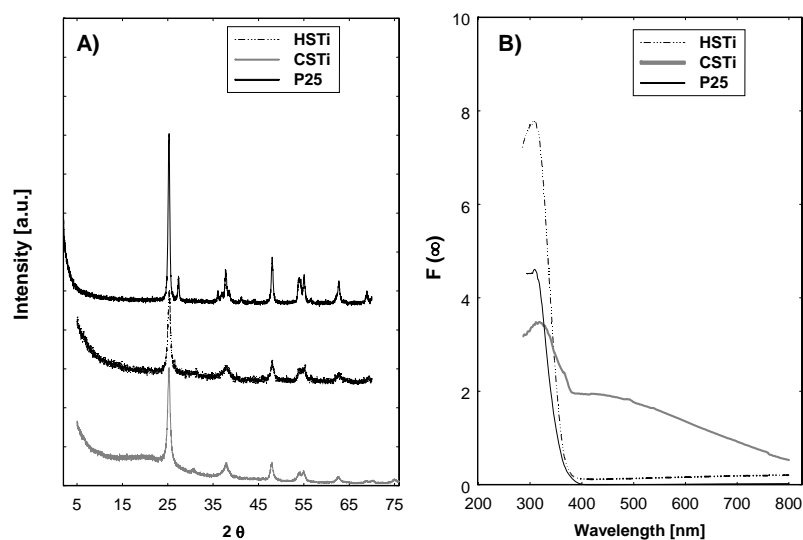


Figure 4. Photoelectrochemical behaviour (A) cyclic voltammetry and (B) on-off illumination cycles at a fixed bias potential of +0.5 V vs SCE of the hollow sphere titania electrode.

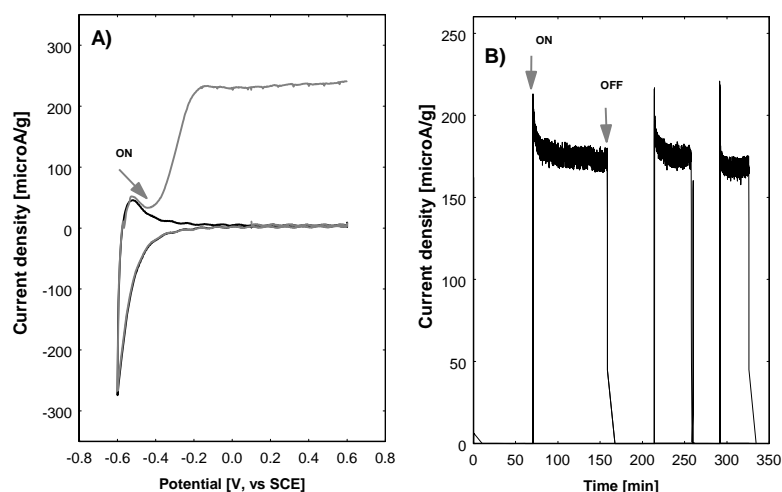
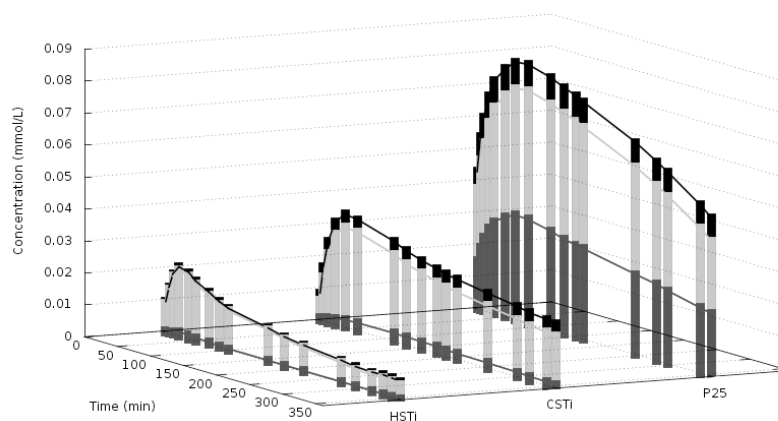


Figure 5. Evolution of phenol aromatic degradation intermediates detected in solution upon UV irradiation of the photocatalysts. From bottom to top: HY (dark grey), BZ (light grey), and CAT (black).



Tables

Table 1. Main physicochemical characteristics of the synthesized photocatalysts obtained from gas adsorption data and elemental analysis.

	CS	CSTi	HSTi	P25
S_{BET} [m²g⁻¹]	10	80	74	57
V_{TOTAL} [cm³ g⁻¹]^a	0.02	0.19	0.21	0.14
V_{MICROPORES} [cm³ g⁻¹]^b	0.004	0.002	0.005	0.006
V_{MESOPORES} [cm³ g⁻¹]^b	0.01	0.09	0.16	0.08
C [wt. %]	70.4	35.9	--	--
H [wt. %]	4.6	2.3	--	--
O [wt. %]	24.8	23.9	--	--

^a evaluated at *p/po* 0.99

^b evaluated from DFT method

Table 2. TOC values (mg C/L) in solution after 6 hours (initial TOC values were 76 mg C/L in all the cases) with indication of the relative abundance of phenol and its degradation intermediates, and the overall conversion in terms of phenol degradation and mineralization yields (%).

Solution composition after 6 h of irradiation				
	Phenol ^a	HY+BZ+CAT ^{a*}	SOA ^{a*}	Total TOC (mg C/L)
P25	0.31	0.08	0.61	51.3
CSTi	0.53	0.04	0.43	44.2
HSTi	0.47	0.03	0.50	43.4
Photolysis	0.19	0.07	0.74	73.6

^a relative abundance vs TOC values

* HY= hydroquinone; BZ=benzoquinone; CAT=catechol; SOA= short alkyl chain organic acids

Overall photocatalytic conversion		
	Degraded phenol (%)	Mineralization (%)
P25	79	33
CSTi	69	42
HSTi	73	43
Photolysis	82	3

ARTÍCULO II

Adsorption (2011) 17: 247–254
DOI 10.1007/s10450-011-9322-x

Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons

Leticia F. Velasco · Conchi O. Ania

Received: 20 April 2010 / Accepted: 6 January 2011 / Published online: 14 January 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract The interactions between phenol molecules and activated carbons were investigated in order to understand the adsorption mechanism of this aromatic compound. A series of activated carbons with varied chemical composition but similar porous features were synthesized and submitted to phenol exposure from aqueous phase, followed by thermogravimetric analysis and identification of the desorbed species by temperature programmed desorption coupled with mass spectrometry. Based on these experiments, both physisorption and chemisorption sites for phenol were identified on the activated carbons. Our results demonstrate that physisorption of phenol depends strictly on the porosity of the activated carbons, whereas chemisorption depends on the availability of the basal planes in the activated carbons. Thus, oxidation of the carbon can suppress the fraction of chemisorbed phenol since the surface functionalities incorporate to the edges of the basal planes; notwithstanding, hydrophilic carbons may present a small but not negligible contribution of chemisorbed phenol depending on the extent of the functionalization. Moreover, these adsorption sites (chemi-) are recovered by simply removal of the surface functionalities after thermal annealing.

Keywords Activated carbon · Phenol · Physisorption · Chemisorption

1 Introduction

Faced with an increasing contamination of water resources, adsorption has become a well-established technique to re-

move pollutants, activated carbon being the prevailing adsorbent for the purification of water with low pollutant concentration. Currently, the loaded carbon is regenerated off-site by heating or steaming in large industrial facilities. Although thermal reactivation is a highly skilled process that ensures that spent carbon is returned to a reusable quality, there is a major issue concerning the economic costs of the reactivation of the spent material. The efficiency of the different regeneration processes of activated carbons largely depends on the following factors: the porous structure of the carbon and the chemical condition of its surface, the physico-chemical properties of the adsorbent, the methods applied for regeneration, and the conditions under which the regeneration process is conducted (Dranca et al. 2001; Alvarez et al. 2004; Ania et al. 2005a; Salvador and Sanchez-Jimenez 1996).

Phenol is a widespread persistent organic pollutant commonly present in industrial effluents that has been the subject of a number of investigations, since it is a relatively simple and well characterized molecule. Despite the works devoted to the adsorption, desorption and regeneration of phenol using activated carbons, the interactions between activated carbon surfaces and phenol molecule are still rather unknown and controversial (Radovic et al. 2000; Nevskaja and Guerrero-Ruiz 2001; Haydar et al. 2003; Ania et al. 2002; Terzyk 2003).

The aim of this study is to contribute with a novel insight in the understanding of the interactions between phenol molecules and activated carbons with different surface chemistry. Comprehensive knowledge of the adsorption mechanism and identification of the adsorption sites on the carbon surface will contribute to optimize the thermal reactivation process of the carbonaceous adsorbent.

As the first target, we have synthesized carbons with varied surface chemistry by incorporating oxygen functionali-

L.F. Velasco · C.O. Ania (✉)
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. 73, 33080 Oviedo,
Spain
e-mail: conchi@incar.csic.es

ties via wet oxidation. Also, the oxidized sample was submitted to a high temperature thermal treatment to remove the created groups; the performance of both samples towards phenol adsorption from aqueous solutions has been investigated and compared with that of the raw material. To identify the nature of phenol adsorption sites (weak interactions or physical adsorption and/or strong interactions or chemisorption), we have characterized the activated carbons before and after phenol exposure by means of different techniques including thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption coupled to mass spectroscopy, and gas adsorption. The thermal stability of the phenol bonded to each adsorption site has been explored, and coupled to the needs in the thermal reactivation of the exhausted adsorbent. This has allowed us to throw some light into the understanding of the phenol adsorption mechanism on porous carbons, particularly the role of the activated carbon features (porosity and composition).

2 Experimental

2.1 Materials

A commercial activated carbon—B—obtained from physical activation of coal and supplied by Agrovina SA was used as starting material—particle size fraction of 0.212–0.710 mm. A second sample with a similar porous structure but different surface chemistry was prepared by wet oxidation at room temperature with a saturated solution of ammonium persulfate in 4N H₂SO₄ (1 g activated carbon:10 mL of oxidizing agent, and left stirring overnight). After oxidation, the carbon was washed and dried at 110 °C overnight. The oxidized sample (labeled as BO) was further submitted to a thermal treatment at 800 °C (BOH) under inert atmosphere for 1 hour in order to remove the surface groups and to explore the effect on the chemical, structural and adsorptive features of the activated carbons. Phenol with the highest purity specification was obtained from Aldrich.

2.2 Textural and chemical characterization of the carbons

Textural characterization was carried out by measuring the N₂ adsorption isotherms at –196 °C. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 120 °C overnight. The N₂ isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , total pore volume, V_{T} , and pore size distributions which were evaluated by means of the DFT method using a slit pore geometry. Additionally, the volume of pores smaller than 0.7 nm (narrow micropores) was assessed from CO₂ adsorption isotherms at 0 °C with the DR formulism. The materials were further characterized by the determination of the point of zero charge (pH_{PZC})

using a modification of the mass-titration method by Noh and Schwarz (1989). About 0.25 g of activated carbon was dispersed in a suitable volume of distilled water and stored with constant stirring at room temperature until equilibrium was attained (ca. 48 h). Typical activated carbon/water ratios employed were 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 and 16. Once equilibrium had been reached, the pH value was measured using a glass electrode. Newly distilled water was then added in order to obtain the next solid/weight fraction. The plateau in the plot of equilibrium pH versus solid weight fraction corresponded to the pH_{PZC} value of the activated carbon.

2.3 Thermal analysis

Thermal analysis was carried out using a thermogravimetric analyzer from Setaram. Experiments were carried out under an argon flow rate of 50 cm³ min⁻¹, at a heating rate of 15 °C min⁻¹, up to a final temperature of 900 °C. For each experiment, about 25 mg of a carbon sample was used. Also, temperature programmed desorption experiments were performed with samples of about 100 mg in a Chemisorb 2750 apparatus from Micromeritics, under the same operating conditions mentioned above. Effluent gases were analyzed by means of a mass quadrupole (Balzers).

2.4 Phenol adsorption from solution

The saturation of the activated carbons was carried out from batch experiments, putting in contact 1 g of adsorbent with 250 mL of a solution of the organic compound of known initial concentration. The suspensions were shaken at 500 rpm for 24 hours. Afterwards, the samples were filtered and the adsorbate concentration in the supernatant liquid was measured on a Shimadzu 2501 UV-Vis spectrophotometer at the corresponding wavelength. The exhausted activated carbons were washed with a small amount of water to remove the excess of phenol, dried at 60 °C for overnight, and kept in dessicator until use. The samples after phenol exposure will be labeled as the name of the corresponding activated carbon followed by “x” (i.e., Bx accounts for saturated B). Some experiments were also carried out by submitting the saturated and dried B carbon (sample Bx) to an outgassing treatment (vacuum + temperature) at 200 and 350 °C. These samples will be labeled as BxoutT, being T the temperature of the treatment.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the activated carbons

Detailed nanotextural parameters of the studied activated carbons obtained from gas adsorption data (N₂ and CO₂ at

Table 1 Main textural parameters determined from gas adsorption data of the pristine (B), oxidized (BO) and annealed carbon (BOH), before and after phenol exposure (series x), and after outgassing at different temperatures (series out)

Sample	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	$V_{\text{TOTAL}}^{\text{a}}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V_{\text{MICROPORES}}^{\text{b}}$ [cm ³ g ⁻¹]	$V_{\text{MESOPORES}}^{\text{b}}$ [cm ³ g ⁻¹]	$W_{\text{O}_2, \text{N}_2}^{\text{c}}$ [cm ³ g ⁻¹]	$W_{\text{O}_2, \text{CO}_2}^{\text{c}}$ [cm ³ g ⁻¹]
B	1031	0.524	0.316	0.089	0.470	0.190
BO	989	0.501	0.306	0.073	0.470	0.233
BOH	1045	0.524	0.319	0.088	0.460	0.188
Bx	404	0.223	0.113	0.047	0.130	0.057
Bxout200	539	0.289	0.153	0.060	0.235	0.072
Bxout350	597	0.318	0.172	0.064	0.243	0.121

^atotal pore volume evaluated at $p/p^0 \sim 0.99$

^bevaluated from DFT method applied to N₂ adsorption data at -196 °C

^cmicropore volume evaluated from the DR method applied to gas adsorption data

Table 2 Ultimate analysis and pH of the point of zero charge of the studied carbons

	Ultimate analysis (wt.% dry basis)					pH _{PZC}
	C	H	N	S	O	
B	96.3	0.6	0.7	0.3	2.1	8.9
BO	90.7	0.7	0.7	0.4	7.5	3.3
BOH	97.7	0.4	0.1	0.4	1.4	6.6

-196 °C and at 0 °C, respectively) are shown in Table 1. All the carbons displayed type I nitrogen adsorption isotherms (not shown) according to the BDDT classification (Brunauer et al. 1940), which is characteristic of microporous carbons. It should be noted that the oxidation treatment (sample BO) did not significantly alter the porous features of the as-received carbon, since only a small fall in the apparent surface area and pore volumes was observed. Also, the removal of the surface groups from the oxidized carbon does not seem to have a deep impact on the porosity of the annealed BOH carbon. An exhaustive analysis of the textural properties by means of the CO₂ adsorption isotherms revealed that the oxidation of the parent carbon caused a slight increase in the amount of CO₂ adsorbed. The CO₂ adsorption isotherm of the parent B carbon was recovered after the thermal annealing at 800 °C (carbon BOH), suggesting that such effect was likely attributed to the functionalization of the carbon surface.

As expected regarding surface chemistry, the oxidation of the activated carbon caused an increase in the oxygen content accompanied by a sharp fall in the pH_{PZC} (Table 2). The mass loss (dry basis) of the raw carbons goes from 2 wt.% for B carbon to 9.5 wt.% in sample BO, confirming the incorporation of surface functional groups upon oxidation. Moreover, the DTG profiles of BO carbon show a peak centered at about 250 °C, corresponding to the decom-

position of labile (typically acidic) groups. Above 400 °C, a broad desorption band is obtained, assigned to more stable oxygen-containing surface functionalities (Bandosz and Ania 2006). According to expectations, the thermal treatment at 800 °C of the oxidized carbon caused the complete removal of the surface functionalities (total mass loss below 1 wt.%), rendering a hydrophobic carbon (sample BOH).

3.2 Phenol uptake in activated carbons with varied properties

The effect of the activated carbons features on phenol adsorption mechanism was investigated using un-buffered aqueous solutions and evaluating the phenol retention capacity on each adsorbent. The adsorption capacities for the investigated carbons are 315, 198 and 382 mg g⁻¹ for B, BO and BOH, respectively. It appears that the oxidation of the carbon surface has a large impact on the removal of phenol, which is much larger in the activated carbons of hydrophobic nature (uptake falls by almost 40%). Moreover, the removal of the surface functional groups allows to recover the large capacity of the activated carbon.

These values are in good agreement with the trend observed in the corresponding mass losses after phenol exposure evaluated from the thermal analysis (ca. 9, 5 and 11 wt.% for Bx, BOx and BOHx respectively). This data is also consistent with previous works found in the literature about phenol removal on activated carbons (Moreno-Castilla et al. 1995; Ania et al. 2002; Castillejos-Lopez et al. 2008; Toth et al. 2009; Terzyk 2003), reporting the negative impact of carbon surface oxidation in the overall phenol uptake.

The adsorption performance on a given porous material is traditionally related to the chemical composition and the porous features of the adsorbents. In this sense, according to the similar textural characteristics of the three studied carbons (Table 1), one would expect similar phenol uptakes, or

Fig. 1 Desorption profiles (DTG) before and after phenol exposure of the as-received carbons

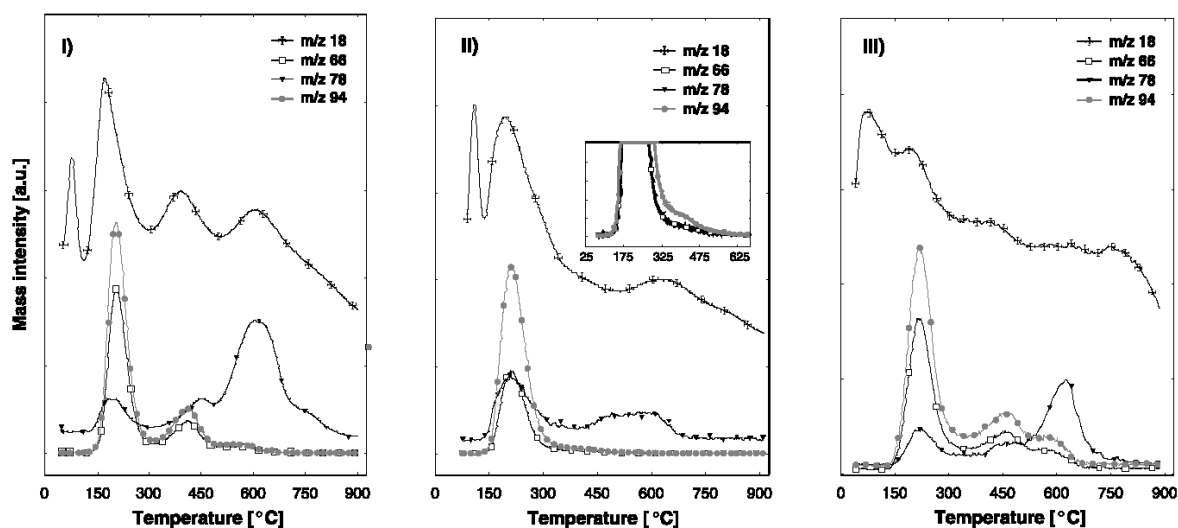
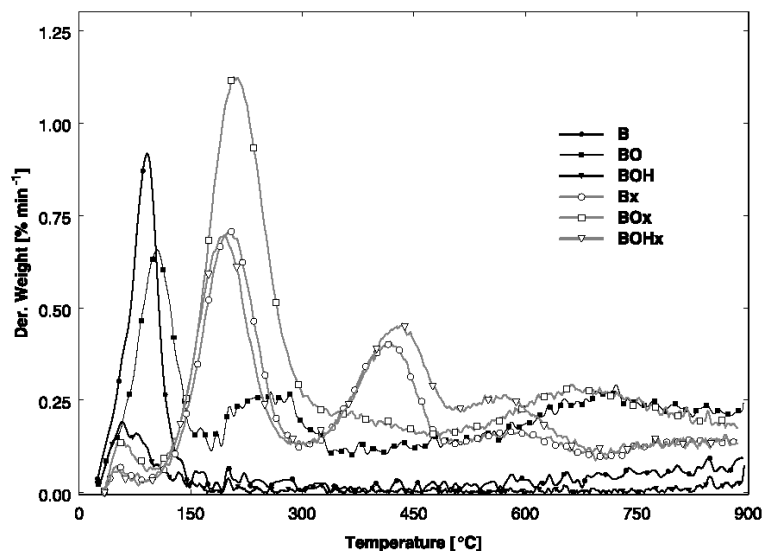


Fig. 2 TPD-MS profiles after phenol exposure of (i) carbon B, (ii) carbon BO and (iii) carbon BOH. Inset: magnification of the m/z 66, 94 signals

perhaps a somewhat higher uptake on the oxidized carbon—with the highest volume of narrow micropores. Thus based on the experimental data obtained, it is clear that phenol retention cannot be exclusively attributed to the porosity and it should rather be discussed in terms of the different surface chemistry of the studied activated carbons.

3.3 Thermal analysis of the activated carbons after phenol exposure

For this reason we have investigated the samples after phenol exposure by means of thermogravimetric analysis and

temperature programmed desorption coupled to mass spectrometry (TPD-MS). The corresponding weight derivatives of the thermal analysis profiles (DTG) as well as some of the mass fragments detected by TPD-MS are shown in Figs. 1 and 2. The most important fragments detected between 25 and 900 °C and their assignments were CH_3^+ (m/z 15), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), O_2 (m/z 32), CO_2 (m/z 44), C_5H_5 (m/z 66), C_5H_{11} (m/z 78), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (m/z 93), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (m/z 94) and $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ (m/z 168). For clarity purposes, only those fragments corresponding to m/z 18, 66, 78 and 94 are plotted since they provide most useful information about phenol adsorption mechanisms and thermal cracking.

The DTG profiles after phenol exposure allow the different adsorption sites on the studied carbons to be identified (Fig. 1). Three well defined desorption peaks and two wide humps at temperatures above 500 °C can be distinguished in B and BOH samples, as opposed to the oxidized carbon with only two peaks. The first peak at around 100 °C is typically assigned to moisture retained in the porous network of the carbons since phenol exposure is carried out from an aqueous solution. This assignment was confirmed by the m/z 18 signal detected by TPD-MS (Fig. 2).

The peaks at higher temperatures are attributed to phenol retention on different sites of adsorption since they are only detected in the saturated carbons, with the exception of the high temperature humps in BO carbon due to the decomposition of the surface functional groups (Fig. 1). It is generally accepted that the fraction of phenol adsorbed at low temperatures corresponds to physisorption whereas the peaks at higher temperatures belong to chemisorbed species (Moreno-Castilla et al. 1995; Ania et al. 2005b; Castillejos-Lopez et al. 2008; Toth et al. 2009). In good agreement with previous works and based on our DTG data it would seem that phenol is both physi- and chemisorbed in the hydrophobic B and BOH carbons, whereas chemisorption is not detected in the oxidized carbon. However, a deep analysis of the mass to charge fragments by TPD-MS revealed interesting and surprising findings.

An important observation is that when the raw carbon is oxidized the temperature of the first desorption band observed in DTG profiles (physisorbed phenol) does not change. In fact, it remains somewhat the same for the three investigated carbons, which is consistent with their similar textural properties. This result indicates that the presence of the oxygen functional groups at the pores entrance does not hamper the physisorption of phenol. Furthermore, when the functional groups are removed from the carbon surface (sample BOH) the desorption peak still remains in the same position—as the porosity of the carbon remains unaltered after the thermal treatment. At converse, upon removal of the surface functionalities, the high temperature phenol desorption peaks reappear—those detected in the hydrophobic B carbon but not after oxidation—. This result also suggests that there does not exist specific interactions between phenol molecules and the oxygen functionalities (ca. H-bonding and/or anchoring through the CO moiety in carboxylic acids on the carbon surface), which has been a controversial issue in the literature so far (Nevskaia and Guerrero-Ruiz 2001; Haydar et al. 2003).

Following the evolution of the different species throughout the whole temperature desorption range (Fig. 2) it can be seen that phenol is retained on different surface sites. According to literature (Smith 2004), fragmentation of phenol due to ionization in the MS spectrometer yields the fragments 94 ($C_6H_5O^+$) and 66 ($C_5H_5^+$), with 99% relative

abundance for m/z 94. During the TPD experiments both fragments appear at the same temperature, thus confirming their formation due to MS cracking of phenol. Additionally, various m/z signals were also observed at temperatures above 500 °C in the profiles of all the saturated carbons (i.e., m/z 78 assigned to $C_6H_6^+$). These are due to the thermal cracking of phenol above this temperature (Spielmann and Cramers 1972; Cypres and Betfens 1974), which generates benzene, naphthalene, dibenzofuran, H_2O , CO , H_2 and CH_4 , along with a solid residue as main sub-products. Consequently, the intensity of the m/z 94 signal is expected to decrease above 500 °C at expenses of an increase in the mass to charge signals of phenol cracking sub-products.

According to this, the appearance of the m/z 78 ($C_6H_6^+$) signal along with an increase in the m/z 15, 28 and 44—assigned to CH_4 , CO and CO_2 , respectively—in the profiles of all the pre-adsorbed carbons (even in the oxidized sample) has to be linked to the occurrence of high temperature phenol desorption sites. Moreover, the temperature of the m/z 78 peak in carbons B and BOH matches with the desorption humps observed in the DTG profiles (Fig. 1) at high temperatures.

It should also be highlighted that several m/z 18 signals are observed for all the studied carbons, with broad bands which maxima temperature matches with the evolution of the m/z 94, 78 signals. Similar water desorption profiles have been reported for the adsorption of aromatics from aqueous solution (Nevskaia and Guerrero-Ruiz 2001; Castillejos-Lopez et al. 2008), and attributed this finding to the desorption of water associated with the adsorbate in supramolecules. However, one should also take in mind that water is also originated from the thermal cracking of phenol molecules: above 700 °C phenol thermal degradation yields between 6–30 wt.% water (Cypres and Betfens 1974). This would also explain the small hump observed in the m/z 18 profiles at temperatures above 700 °C. Another factor to consider is that water may also appear in condensation reactions of phenol to render dibenzofuran (around 400–500 °C). For instance, we have detected the m/z 168 ($C_{12}H_8O$) signal corresponding to this compound in the desorption profiles of B and BOH. Thus, it may be inferred that water desorption between 200–500 °C may be linked to the water molecules associated to phenol during the adsorption process, while at higher temperatures the contribution due to phenol thermal cracking cannot be neglected.

Comparatively, the nature and number of phenol adsorption sites change with the nature of the activated carbons. For the hydrophobic B and BOH carbons, phenol seems to be adsorbed through physisorption and multiple chemisorption sites, whereas the chemisorption appears to be strongly reduced after oxidation. To throw some light on this issue, we have analyzed saturated B carbon after outgassing at 200 and 350 °C during 3 hours and overnight, respectively.

Fig. 3 Desorption profiles (DTG) before and after phenol exposure of saturated carbon B after outgassing at different temperatures

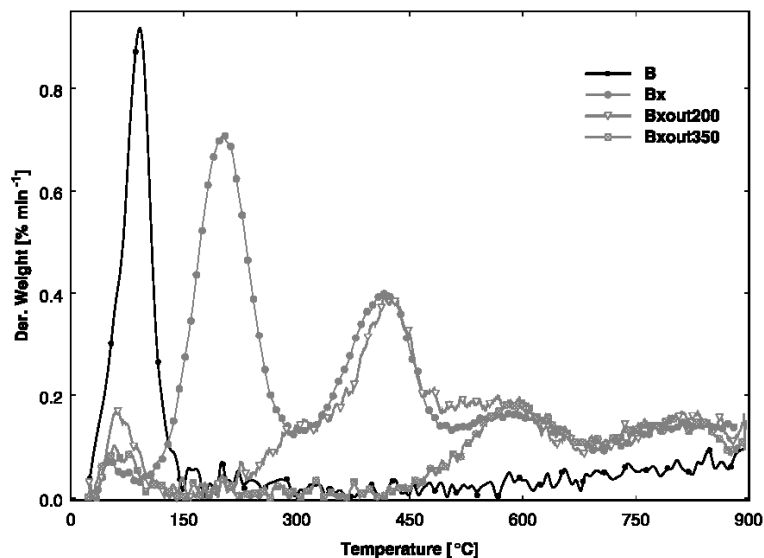
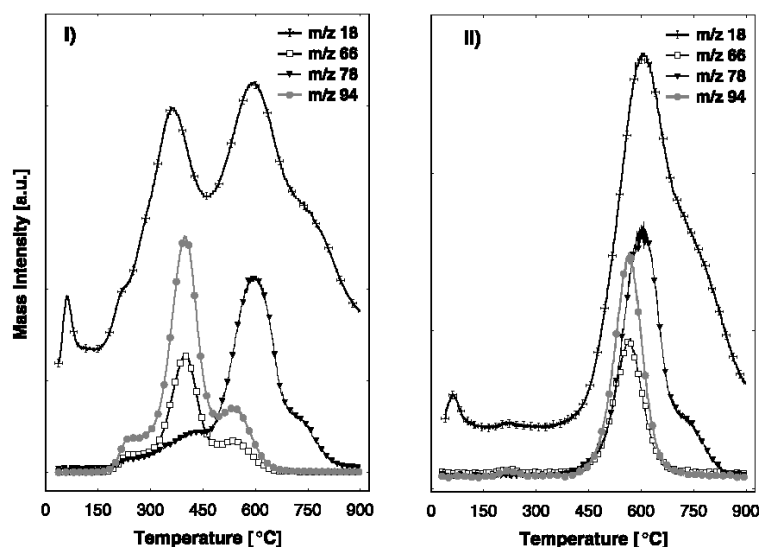


Fig. 4 TPD-MS profiles after phenol exposure of the saturated B carbon after (i) outgassing at 200 °C and (ii) outgassing at 350 °C



The DTG and TPD-MS profiles of samples Bxout200 and Bxout350 are shown in Figs. 3 and 4, respectively. Outgassing at 200 °C (sample Bxout200) provoked almost the complete removal of the fraction of physisorbed phenol (Fig. 3), while the chemisorbed fraction remained unaltered: the three bands at temperatures above 300 °C are still detected, as well as the corresponding m/z 94 and 78 signals (the shape of the TPD-MS profiles above 300 °C was not modified with respect to Bx). Analogously, after outgassing at 350 °C only the m/z 94, 78 signals at 500 °C and above are observed, indicating the complete removal of physisorbed phenol as well as a fraction of chemisorbed phenol. It is noteworthy that compared to the removal of the

physisorbed fraction (outgassing at 200 °C for 3 hours), not only a higher temperature but also a much larger time of the outgassing treatment is required to achieve a partial removal of the chemisorbed phenol from the surface of the activated carbon (outgassing at 350 °C for 17 hours). This performance highlights the differences in the nature of the forces involved in physical and chemical adsorption, being the latest considerably stronger.

The removal of a fraction of adsorbed phenol is also confirmed by the textural characterization of Bxout200 and Bxout350 (Table 1); after the outgassing treatment there is an increase in the surface area and micropore volumes, being more notable in the sample treated at 350 °C. The out-

gassing treatment of the saturated samples assures that all the evolved molecules are withdrawn from the carbon surface preventing any deposition; this demonstrates that the high temperature adsorption sites observed in the outgassed series correspond to phenol uptake from solution, and not to reorganization of the desorbed phenol molecules during the thermal treatment, nor to its degradation sub-products on the porosity of the carbons.

What it's interesting to note is that the outgassing treatment provokes changes in the water desorption profiles, following a similar trend than that observed for signal m/z 94. This confirms that water desorption below 400 °C—where phenol thermal degradation is discarded—is associated to phenol molecules retained on the activated carbon surfaces, as suggested in the literature (Nevskaia and Guerrero-Ruiz 2001).

After oxidation of the pristine activated carbon, the peak corresponding to physisorbed phenol does not change as it was mentioned above (Fig. 1). This was also clearly observed in Fig. 2; however, small peaks in the m/z 94 (Fig. 2, inset) and m/z 78 were also detected at moderate temperatures between 400–600 °C. Despite the intensity of these signals is much lower than in the case of hydrophobic carbon, this demonstrates that there still remains a small but non negligible contribution of chemisorbed phenol in the oxidized carbon. It would seem then that only a part of the chemisorption sites is blocked during the oxidation. In agreement with this finding, the m/z 18 hump above 500 °C is observed for BO carbon (not detected in its corresponding blank in water), confirming either water associated to phenol molecules or water released during phenol thermal cracking.

The negative impact of carbon oxidation on the chemisorption of phenol has been recently reported (Toth et al. 2009), although the authors state that physisorption of phenol is favored in hydrophilic carbons. However, our results demonstrate that physisorption does not depend on the oxidation state of the carbon material but on its porosity. In fact, the mass loss in the saturated carbons accounting for the physisorbed fraction of phenol is 5 wt.% for all the carbons. Only chemisorptions is affected (largely suppressed) by the presence of oxygen-containing groups. In any case, both findings contrast with previous works reporting one single m/z 94 peak in oxidized carbons, where it is concluded that oxygen-containing surface functional groups inhibit the phenol chemisorption on activated carbons (Castillejos-Lopez et al. 2008).

To understand this issue one should take into account that we have carried out a mild oxidation—in order to avoid drastic changes in the porosity of the carbons—, and that the oxygen content in BO carbon is not very large (Table 2). Since the surface functionalities are mainly incorporated at the edges of the basal planes (Donnet 1982), it seems that they have not been fully decorated with the functional

groups; thus there would still remain some non-blocked chemisorption sites on the oxidized carbon. This would explain the differences observed with previous works reported in the literature, where unfortunately details on the oxidation extent on the carbons are missing (Castillejos-Lopez et al. 2008).

Moreover, the DTG and TPD-MS of carbon BOH (Figs. 1 and 2) confirm this premise; the high temperature desorption peaks in the DTG profiles reappear in BOH carbon, while the intensity of the m/z 94 and 78 signals above 500 °C—which were partially removed in the oxidized carbon—increases significantly. In fact, the profiles of carbon BOH are similar to those of the as-received B carbon, which demonstrates that the sites for phenol chemisorption are restored by removal of the oxygen functionalities created upon oxidation.

On the other hand, the complete removal of phenol is not achieved even if high temperatures (i.e., 800 °C) are applied; despite the desorption profiles do not reveal the presence of any peak after the high temperature treatment, the porosity of the activated carbons is not fully recovered (ca. 33% fall in surface area and pore volumes after treatment at 700 and 800 °C, respectively). The reason for this is that thermal cracking of phenol gives rise to a solid residue (yield between 30 wt.%) which deposits on the carbon surface and causes pore plugging on the activated carbon, thus limits the thermal regeneration of the exhausted materials (Ania et al. 2005a; Cypres and Betsens 1974). In other words, if regeneration of exhausted activated carbons is carried out at moderate temperatures, there is a fraction of chemisorbed phenol that is not eliminated. In contrast, higher temperatures also provoke a collapse in the porous features of the activated carbons, although as a consequence of the thermal cracking of the phenol molecules forming coke deposits.

Summarizing, it may be concluded then that DTG coupled to TPD-MS allow to attribute the desorption peaks to different phenol adsorption sites: physisorbed phenol (ca., 200 °C), and three chemisorption sites (ca., 400, 550, 700 °C). This also confirms that physisorption of phenol does not depend on the oxidation state of the activated carbons but on their porosity. In contrast, chemisorption seems to be favored in hydrophobic carbons due to interactions of phenol molecules with the edges of the graphene planes in the carbon. Consequently, chemisorbed phenol may be suppressed when these edges are decorated with the surface functionalities, the extension of which depends on the coverage/blocking of the chemisorption sites.

4 Conclusions

This work investigates the mechanisms of phenol adsorption on activated carbons by means of thermal analysis of

the adsorbents after phenol exposure, with the identification of the desorbed species by temperature programmed desorption coupled with mass spectrometry. A series of activated carbons with similar textural properties and different surface chemistry were investigated; these were obtained from a hydrophobic carbon that was oxidized to create oxygen-containing functional groups, and subsequently annealed to remove them. The results demonstrate that physisorption of phenol depends strictly on the porosity of the activated carbons, regardless the oxidation state of the carbon surface. Besides physisorption, phenol molecules interact with the edges of the basal planes in the carbons, showing various chemisorption sites desorbing at temperatures above 400 °C (likely due to different orientations of phenol molecules). Consequently, the incorporation of the surface functionalities on the edges of the basal planes—via carbon oxidation—blocks the chemisorption sites reducing the interactions. However, hydrophilic carbons may present a small but not negligible contribution of chemisorbed phenol depending on the extent of the functionalization.

Acknowledgements This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation, MICINN (project CTM2008-01956) and CSIC (2009801131). LFV is grateful to the Spanish Council for Scientific Research (CSIC) for her JAE predoctoral fellowship.

References

- Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodríguez, E.M.: Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Res.* **38**, 2155–2165 (2004)
- Ania, C.O., Menendez, J.A., Parra, J.B., Pis, J.J.: Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **85**, 7–15 (2005a)
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J.: Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **74**, 518–524 (2005b)
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J.: Influence of surface chemistry on active carbon adsorption of selected organic compounds. *Fuel Process. Technol.* **77**, 264–271 (2002)
- Bandosz, T.J., Ania, C.O.: Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: Bandosz, T.J. (ed.) *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Interface Science and Technology, vol. 7, pp. 159–229. Elsevier, New York (2006)
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E.: On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940)
- Castillejos-Lopez, E., Nevskaja, D.M., Munoz, V., Guerrero-Ruiz, A.: On the interactions of phenol, aniline and p-nitrophenol on activated carbon surfaces as detected by TPD. *Carbon*, **46**, 870–875 (2008)
- Cypres, R., Betfens, B.: Mecanismos de fragmentation pyrolytique du phenol et des cresols. *Tetrahedron* **30**, 1253–1260 (1974)
- Donnet, J.B.: Structure and reactivity of carbons: from carbon black to carbon composites. *Carbon* **20**, 267–282 (1982)
- Dranca, Y., Lupascu, T., Vogelsang, K., Monahova, L.: Utilization of thermal analysis to establish the optimal conditions for regeneration of activated carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* **64**, 945–953 (2001)
- Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P.: Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon* **41**, 387–395 (2003)
- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., Lopez-Ramon, M.V., Ferro-Garcia, M.A., Carrasco-Marin, F.: Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon* **33**, 1417–1423 (1995)
- Nevskaja, D.M., Guerrero-Ruiz, A.: Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 316–321 (2001)
- Noh, J.S., Schwarz, J.A.: Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interface Sci.* **130**, 157–164 (1989)
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J.: Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic, L.R. (ed.) *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, pp. 227–405. Dekker, New York (2000)
- Salvador, F., Sanchez-Jimenez, C.: A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. *Carbon* **34**, 511–516 (1996)
- Smith, M.R.: In *Understanding Mass Spectra: A Basic Approach*, p. 131. Wiley, New York (2004)
- Spielmann, R., Cramers, C.A.: Cyclopentadienic compounds as intermediates in the thermal degradation of phenols. Kinetics of the Thermal Decomposition of Cyclopentadiene. *Chromatographia* **5**, 295–300 (1972)
- Terzyk, A.P.: Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 301–329 (2003)
- Toth, A., Novak, C., Laszlo, K.: The effect of ionic environment on the TG response of phenol loaded PET-based porous carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* **97**, 273–280 (2009)

ARTÍCULO III

**Phenol Adsorption and Photo-oxidation on
Porous Carbon/Titania Composites**

Leticia F. Velasco, José B. Parra and Conchi O. Ania

Reprinted from

Adsorption Science & Technology

2010 Volume 28 Number 8/9

*Multi-Science Publishing Co. Ltd.
5 Wates Way, Brentwood, Essex CM15 9TB, United Kingdom*

Phenol Adsorption and Photo-oxidation on Porous Carbon/Titania Composites[†]

Leticia F. Velasco*, José B. Parra and Conchi O. Ania *Instituto Nacional del Carbón, (INCAR-CSIC), C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain.*

ABSTRACT: Carbon/titania composites with different loadings were prepared and investigated for phenol adsorption and photo-oxidation from dilute aqueous solutions. The rate of phenol adsorption increased when titanium oxide (P25, Degussa) was immobilized on the carbon support due to the porous features of the resulting C/TiO₂ composites. The kinetics of phenol adsorption were very fast for samples containing low titanium oxide contents, whereas titania loadings above 20 wt% presented some operational problems that prevented their application in aqueous solutions. Those C/TiO₂ composites which exhibited higher adsorption rates in the absence of illumination also showed a more rapid disappearance of phenol from aqueous solution under UV light, together with the formation of lower amounts of intermediates. Removal efficiencies close to 100% were obtained for C/TiO₂ composites containing ca. 10–15 wt% titanium oxide, with preferential oxidation of phenol through the formation of catechol.

1. INTRODUCTION

In recent years, considerable interest has arisen in the development of advanced and more efficient procedures for wastewater remediation, driven by the drawbacks of conventional technologies (i.e. reverse osmosis, ion-exchange resins and adsorption) in dealing with persistent aromatic compounds. Poor economic feasibility, limited applicability and effectiveness, and a short lifetime due to low regeneration capacities are among the most important limitations of conventional technologies for water treatment.

In this respect, photocatalytic degradation is a promising technology for the removal of toxic pollutants from water, with titania (TiO₂) being the most commonly used photocatalyst because it is non-toxic, photo-stable, cheap and very efficient under UV light irradiation (Pelizzetti and Serpone 1989). However, nano-sized titania powders present some operational problems (recovery and re-use of the catalysts) that make the large-scale implementation of this technology difficult. For this reason, the immobilization of the photoactive powder on different supports is being widely investigated (Mohseni 2005; Fernández *et al.* 1995; Bideau *et al.* 1995).

Thus, the immobilization of titanium oxide on carbon supports has currently attracted much attention for the photodegradation of organic pollutants (Tryba *et al.* 2003; Keller *et al.* 2005; Velasco *et al.* 2010; Matos *et al.* 2001, 2007). The photo-activity of carbon/titania composites depends strongly on the properties of the carbon material used as the support, the dispersion of titania on the porous support and the titania/carbon loading. Indeed, it has been reported that the

[†]First presented at the XXXVth Iberian Adsorption Meeting (RIA – Reunião Ibérica de Adsorção), Lisbon, Portugal, 8–10 September, 2010.

*Author to whom all correspondence should be addressed. E-mail: leticia@incar.csic.es (L.F. Velasco).

presence of carbon actually changes the catalytic behaviour of TiO₂ beyond a synergistic effect on the degradation kinetics (Velasco *et al.* 2010, Araña *et al.* 2003a,b).

On the other hand, immobilization of TiO₂ on a porous substrate is expected to yield a photocatalyst with a higher activity, since the porous support promotes contact between the catalyst and the substrate (adsorbate) via adsorption. This is important because the photo-generated oxidizing species ($\cdot\text{OH}$) do not migrate far from the active centres on TiO₂, with catalytic degradation taking place essentially at the catalyst/water interface (Minero *et al.* 1992). Furthermore, the intermediates produced during degradation can also be adsorbed by activated carbon and/or further oxidized to avoid the secondary pollution caused by these sub-products.

The aim of the present work was to investigate the application of carbon/titania composites with different loadings for the photodegradation of phenol, one of the most persistent aromatic compounds frequently found in wastewater. It was expected that studies of the textural features of the as-prepared catalysts, and the retention of the target pollutant in their porous network, would enable the determination of the contribution of the adsorption process on the carbon-based composites to the overall photodegradation reaction. The results thus obtained would then enable the formulation of the best conditions for the preparation of such carbon-supported catalysts.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sample preparation

A commercial activated carbon AC (particle size 0.212–0.710 mm), obtained from the physical activation of coal, was used as the catalyst support. This carbon was characterized by a low oxygen content (2.1 wt%) and a basic nature ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.9$). The titania/carbon catalysts were prepared by infiltration of a suspension of titanium oxide (P25 Degussa, 80% anatase and 20% rutile) in ethanol into the carbon material by means of a rotary evaporator under vacuum for 2 h, followed by evaporation of the solvent. The samples were labelled as ACT_x, with “x” being the percentage of titanium oxide immobilized on the carbon support. Unimpregnated TiO₂ was used as a standard for comparison purposes. Before use, all samples were washed in distilled water at 60 °C, dried at 110 °C overnight and stored in a desiccator.

2.2. Characterization

The nano-texture of both the carbon support and the titania/carbon composites was characterized by nitrogen adsorption isotherms measured at –196 °C (ASAP 2020 instrument, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, U.S.A.). Before such experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10⁻³ Torr) overnight at 120 °C. The resulting isotherms were used to calculate the specific surface areas, S_{BET} , and pore volumes by applying the DFT method assuming a slit-shaped pore geometry. The samples were further characterized by thermogravimetric analysis (Setaram Labsys) employing the following instrument settings: heating rate of 15 °C/min; nitrogen atmosphere at a flow rate of 50 ml/min. The point of zero charge was evaluated by the mass titration method as described elsewhere (Ania *et al.* 2007).

X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Bruker D8 Advance instrument operating at 40 kV and 40 mA, and using Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) radiation. UV–vis diffuse reflectance spectra (DRS) were recorded on a Shimadzu spectrometer equipped with an integrating sphere

using BaSO_4 as a blank reference. The energy band gap widths of the catalysts were determined using the Kubelka–Munk methodology as described by Murphy (2007).

2.3. Adsorption and photodegradation of phenol

Kinetic experiments designed to examine the adsorption and photo-oxidation of phenol were undertaken under the same experimental conditions, employing batch methods at room temperature. Details of such experiments have been reported elsewhere (Velasco *et al.* 2010). Briefly, ca. 1 g/l of adsorbent was placed in each of a series of glass flasks containing 400 ml of phenol solution (in distilled non-buffered water) at an initial concentration of 100 mg/l and a pH of 6. The suspensions were stirred at 500 rpm with small aliquots of the solution (ca. 1 ml) being removed at fixed time intervals, filtered through cellulose filters (mean pore size = 0.45 μm) and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18, 125 mm \times 4 mm) using methanol/water mixtures as the mobile phase and employing a photodiode array detector. For the photocatalytic tests, UV irradiation was provided by a high-pressure mercury lamp (125 W) suspended vertically in a cylindrical, double-walled quartz jacket cooled by flowing water (water cell) and immersed in the centre of the solution. The water cell was used to control the temperature during the experiments, thereby preventing any overheating of the suspension due to irradiation. All experiments were performed in duplicate, the average experimental error being < 5%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the catalysts

Textural characterization of the different catalysts was carried out by means of nitrogen adsorption isotherms measured at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [see Figure 1(a)]. The main textural parameters are listed in Table 1. P25 is a non-porous material which displays a Type II isotherm (Brunauer *et al.* 1940), as opposed to the Type I isotherm of the activated carbon which is characteristic of a highly microporous material. The isotherm for AC gradually changed towards a hybrid I/IV shape with immobilization of P25, indicating that the resulting carbon/titania (C/TiO₂) composites inherited the textural properties of both precursors.

The surface areas and pore volumes of the catalysts increased as the loading of titania decreased (Table 1), which was not unexpected considering the characteristics of P25 and AC. In fact, stoichiometric (theoretical) calculations of the textural parameters of the catalysts taking account of the titania loading and the characteristics of both precursors fitted perfectly with the values obtained experimentally [Figure 1(b)]. In addition, an analysis of the pore-size distributions of the catalysts (not shown) revealed that a homogeneous and proportional fall in volume occurred for all pore sizes, rather than blockage of certain pore sizes. The absence of a constriction/enlargement of the mean pore size is in good agreement with the observed trend for the stoichiometric and experimental values for the surface areas and pore volumes.

These results suggest that immobilization of titania on the activated carbon occurred mainly on the outer surface. Consequently, the microporosity of the resulting hybrid catalysts should remain accessible during the adsorption and photo-oxidation tests. This is of great importance since the micropores are considered to be the active sites for the adsorption of aromatic molecules. Similar observations have been reported for activated carbon/titania composites with loadings > 50% prepared using a similar procedure (Araña *et al.* 2003a); in contrast, the in-situ preparation of

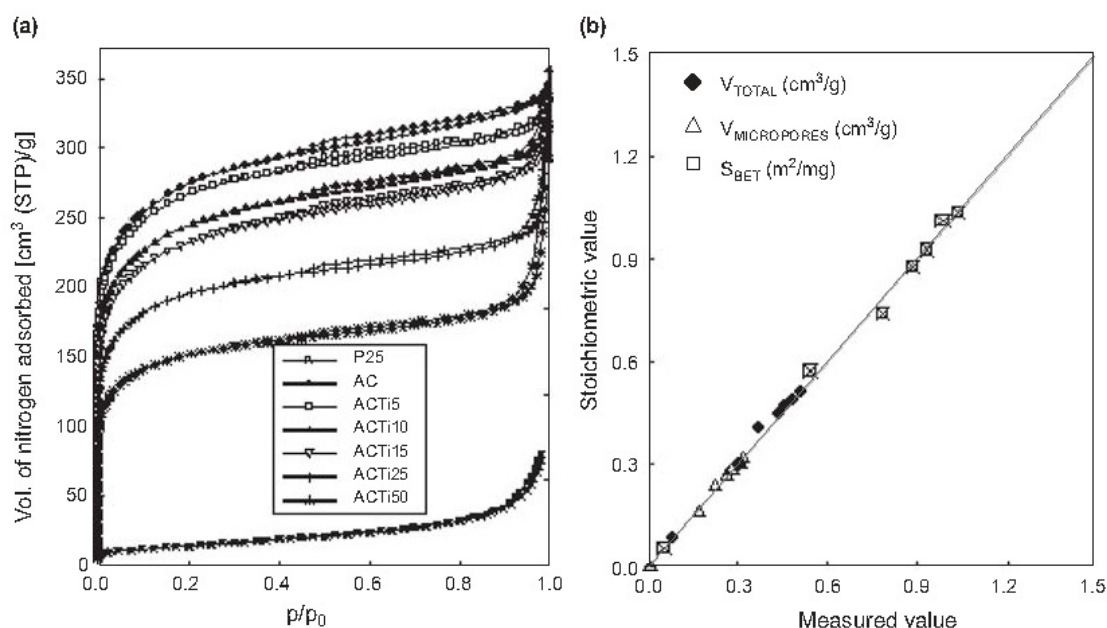


Figure 1. (a) Nitrogen adsorption isotherms of the studied materials measured at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Relationship between the stoichiometric and measured textural parameters.

TABLE 1. Textural Parameters of the Carbon/Titania Composites Studied

Sample	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{TOTAL}}^{\text{a}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{MICROPORES}}^{\text{b}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{MESOPORES}}^{\text{b}}$ (cm^3/g)
P25	53	0.083	–	–
ACTi5	1008	0.485	0.310	0.066
ACTi10	924	0.458	0.280	0.065
ACTi15	876	0.439	0.264	0.062
ACTi25	739	0.371	0.223	0.044
ACTi50	573	0.304	0.170	0.042

^aEvaluated at a relative pressure of 0.95.

^bEvaluated by the DFT method applied to the nitrogen adsorption data.

titania in the presence of a porous material (i.e. activated carbon) has been reported to block the pore features of the support (Tryba *et al.* 2003; Wu *et al.* 2008).

The XRD patterns of the studied catalysts are shown in Figure 2. The patterns corresponding to P25 show the well-defined peaks associated with the crystalline phases of anatase (25.3°) and rutile (27.4°), which were both present in the solid. The relative intensities of both peaks confirm that anatase was the dominant phase. In the case of the activated carbon, the patterns show broad peaks at 25° and 44° , corresponding to the (002) and (100) reflections associated with the presence

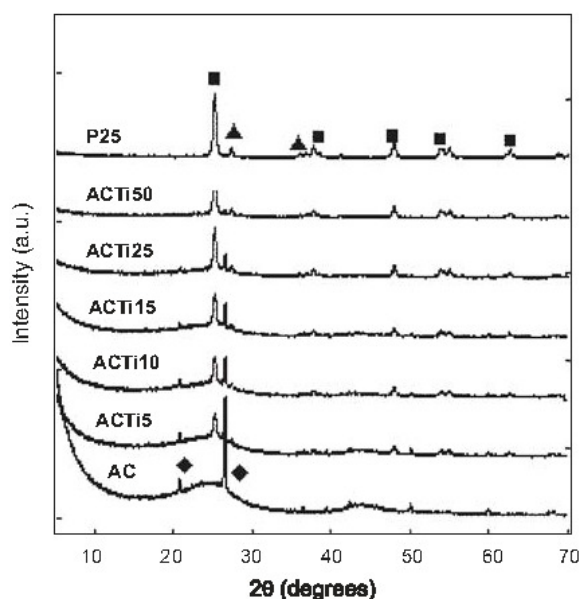


Figure 2. X-Ray diffraction patterns of the C/TiO₂ composites studied. Peak markings correspond to the following: ◆, SiO₂; ■, anatase; ▲, rutile.

of graphitic structures. In addition to these broad peaks typical of carbon materials, two sharp peaks at 2θ values of ca. 21° and ca. 27° , characteristic of silica (quartz phase), may be observed. Such peaks arise from the mineral matter of the activated carbon (ca. 11 wt%), as confirmed by chemical analysis and the XRD pattern of the as-received carbon material. The C/TiO₂ composites showed XRD patterns similar to those of the two precursors, although the intensities of the peaks were proportional to the titania and/or carbon loadings. This shows that all the carbon/titania catalysts possessed the same crystalline structure, regardless of the titania loading on the surface (low or high), and that immobilization of titanium oxide on the activated carbon did not alter the crystalline phases of the inorganic oxide.

The diffuse reflectance spectra of the catalysts are shown overleaf in Figure 3. The spectrum of P25 clearly shows the characteristic absorption edge of the anatase form of TiO₂ (predominant in P25) with the highest absorption in the UV region. The corresponding energy band gap evaluated for P25 was 3.16 eV, which is in good agreement with the values reported in the literature for this compound (Grzechulska and Morawski 2003; Nagaveni *et al.* 2004).

The absorption of visible light was pronounced for the C/TiO₂ composites due to the presence of the carbon, but the absorption edge in the UV region due to TiO₂ became ambiguous, thereby making an accurate calculation of the band gap energy difficult. This may be understood as due to the overlapping of the corresponding spectra of carbon and titania, where UV and visible light absorption are respectively suppressed and increased with the carbon content. Although having a low intensity, the absorption edge could be observed for the C/TiO₂ samples, with a slight shift to higher wavelength regions compared to bare TiO₂. This became more evident as the titania loading decreased, indicating a correlation between the AC content and the change in the UV adsorption spectra. This contrasts with previous work reported in the literature for composites with much lower carbon contents, where no correlation appeared to exist (Araña *et al.* 2003a). These results demonstrate the ability of the C/TiO₂ composites to absorb at wavelengths close to

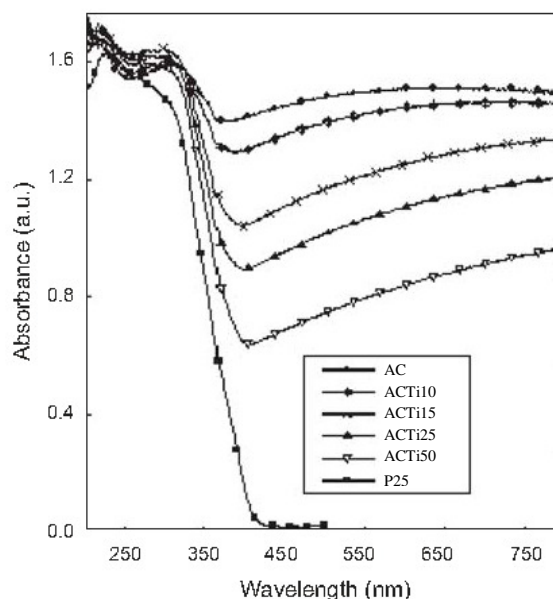


Figure 3. Diffuse reflectance spectra of the studied materials.

that of visible radiation, and that UV light was capable of passing through the carbon layer to excite the semiconductor particles, although the intensity of the radiation that reached the photoactive titania would be expected to be weakened.

3.2. Phenol adsorption

One of the advantages of immobilizing a catalyst on a porous support is the increase in the reaction rate. This is a direct consequence of the usually high specific surface area and pore volume of the support, which favour the confinement (adsorption) of the target species in the porosity of the support. Such positive confinement effects in porous substrates have been reported as enhancing the stability and activity of catalysts, and have been experimentally observed and theoretically confirmed (Ravindra *et al.* 2004). The improvement in activity is believed to be the result of enhanced interactions between the substrate and the immobilized catalyst (Chong and Zhao 2004). Thus, a close match between the pore size of the support and the molecular dimensions of the catalyst are known to be a crucial aspect for the improvement of the activity of the immobilized catalyst. However, diffusion barriers may be imposed on the system if the porosity of the support remains blocked after such immobilization. For this reason, we have explored the adsorption rate and capacity of an activated carbon loaded with different amounts of titania. The activity of the C/TiO₂ catalysts towards phenol photo-oxidation has also been explored.

Figure 4(a) shows the adsorption rate of phenol onto the series of C/TiO₂ composites, while Figure 4(b) shows the rate of phenol removal under UV irradiation of the composites (adsorption + photo-oxidation); in both cases, the data corresponding to bare titania are also depicted. As expected for a non-porous solid, the amount of phenol adsorbed onto P25 was very low (ca. 3%). For the C/TiO₂ composites, the amount adsorbed decreased with increasing titania content, which is consistent with the observed trend for the porosity of the catalysts. The higher the surface areas

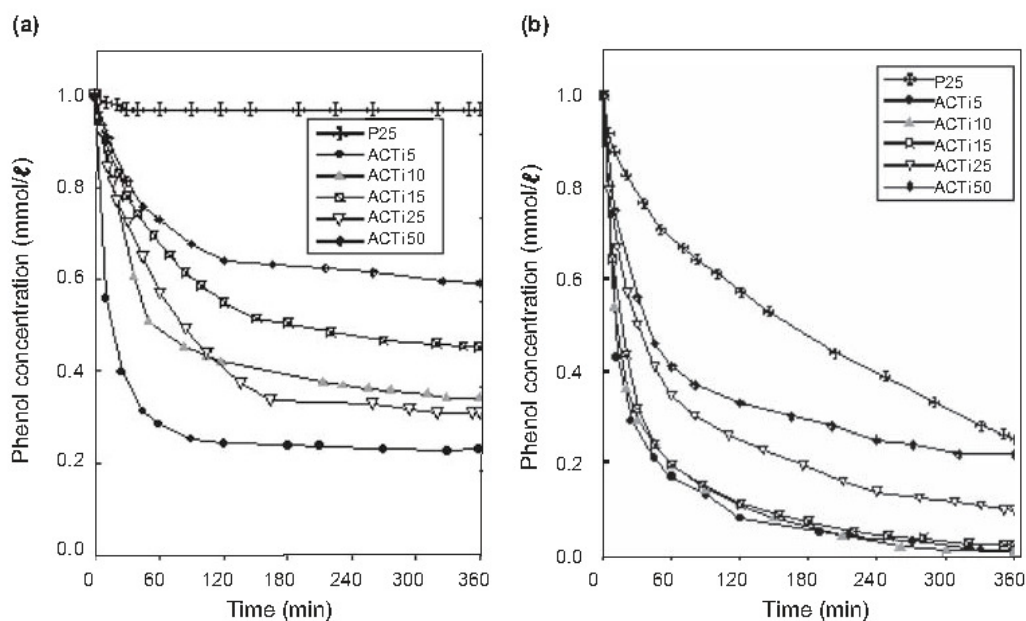


Figure 4. Kinetics of (a) phenol adsorption and (b) phenol removal under UV irradiation on the prepared C/TiO₂ composites.

and pore volumes of the C/TiO₂ catalysts, the higher the phenol uptake. Equally, the rate of adsorption also appears to be linked to the porosity of the catalysts. Various kinetic models were applied to fit the experimental kinetic data and in all cases the best fitting was obtained with the pseudo-second-order model (Ho 2006). The values of the pseudo-second-order rate constant for phenol adsorption ($k'_{2, \text{ads}}$) decreased as the titania loading of the composites increased (Figure 5), with the exception of the samples ACTi25 and ACTi50 which showed similar values despite their

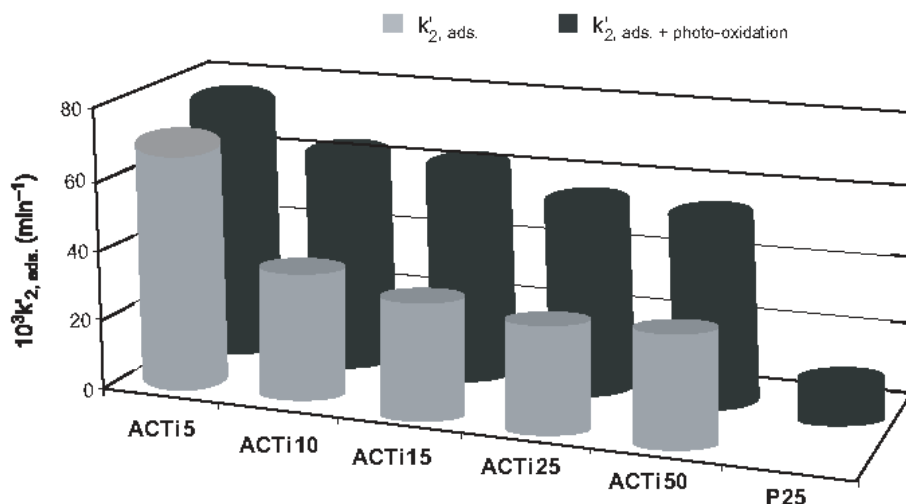


Figure 5. Evolution of kinetic rate constants for phenol adsorption (k'_{ads}) and photo-oxidation ($k'_{\text{ads}} + \text{photo-oxidation}$) on the prepared C/TiO₂ composites.

different TiO₂ content. It would thus appear that, as a general rule, both the phenol uptake and the adsorption rate were strongly dependent on the accessible porosity of the catalysts. The different behaviour observed for the samples with the highest P25 content might be linked to some operational problems which arose during its handling. Thus, some separation of the two components (inorganic/carbon) was observed upon immersion of the composite in solution; such a separation of titania particles from the carbon support would then modify the accessible porosity of the composite, which would also affect the adsorption kinetics (Figures 4 and 5). On the basis of this observation, it may be inferred that titania loadings above 20 wt% made the corresponding composites unsuitable for use in aqueous solution.

On the other hand, thermal analysis of the composites after phenol adsorption (Figure 6) allowed the active sites for phenol adsorption to be investigated. The DTG profiles show a first

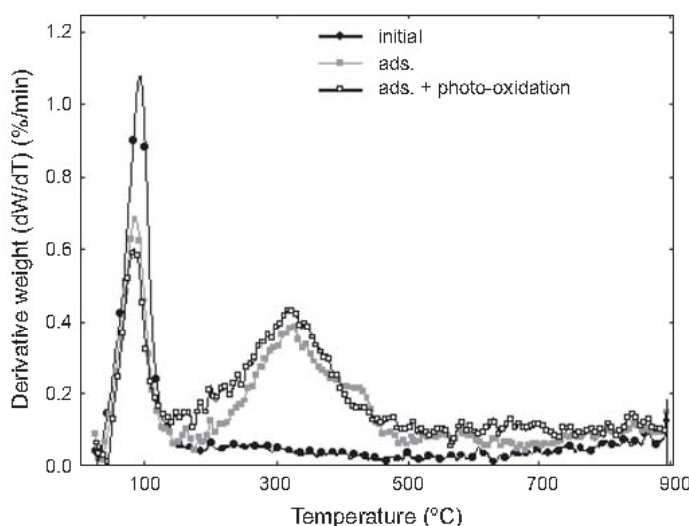


Figure 6. DTG profiles of sample ACTi10 after phenol adsorption (ads.) and UV irradiation (ads. + photo-oxidation).

desorption peak centred at 100 °C, corresponding to the removal of the moisture retained in the materials; the second peak at ca. 300 °C was due to desorption of the phenol retained in the low-energy adsorption sites of the catalysts (physisorption), as confirmed by MS spectrometry. A weak hump was also observed at ca. 425 °C which was attributed to desorption of the chemisorbed fraction of phenol which showed a stronger interaction with the carbon matrix. Similar desorption profiles showing several peaks for phenol adsorption sites with different natures have been reported for activated carbons elsewhere (Ania *et al.* 2005; Toth *et al.* 2009). Based on the relative intensities of both peaks, it may be inferred that physisorption was favoured over chemisorption for all the composites at low solution concentrations of phenol.

In addition, it is interesting to point out that the peaks corresponding to the temperature for the maximum desorption of phenol remained constant despite the increasing titania loading of the catalysts. This confirms that the presence of P25 on the activated carbon did not substantially change the phenol adsorption sites on the carbon matrix; only the amount of phenol adsorbed diminished when the pore volume of the catalyst decreased. These results are in good agreement with the observed trend for the pore-size distributions of the materials, and also with the expected

mechanism for phenol adsorption in terms of the chemical properties of the composites. Indeed, from the magnitude of the dissociation constant for phenol ($pK_a \sim 9.71$), the neutral molecule would be the main entity in solution at the pH employed (ca. 6.5 for non-buffered solutions), being greater than 99 mol%. After the incorporation of titania, the composites showed pH_{pzc} values close to the solution pH, indicating that the surfaces of the composites did not charge during the adsorption experiments. Consequently, the retention of phenol on the investigated catalysts would not be expected to be affected by electrostatic interactions, and that the adsorption rate would be governed by dispersive forces (van der Waals) and the affinity of the phenol molecules for the catalyst surface.

3.3. Photo-oxidation of phenol under UV irradiation

Figure 4(b) shows the kinetics of phenol conversion when the prepared C/TiO₂ composites were exposed to UV irradiation, the photo-activity of the prepared catalysts being compared to that of non-supported P25 regarded as a reference catalyst. The non-catalyzed reaction (phenol photolysis under direct UV irradiation) was not considered further since although it promoted phenol conversion to aromatic intermediates, mineralization of the solution was not attained (i.e. the total organic carbon content of the solution before and after UV illumination remained unchanged).

It may be observed that, under UV light, the rate of phenol removal (photo-oxidation + adsorption) largely increased when P25 was immobilized in the activated carbon. For example, the final overall yield after irradiating for 6 h was 75% for P25 compared to over 95% for the C/TiO₂ composites. This tendency was more pronounced for composites with the lowest titania content (high carbon content), particularly during the early stages of the process. Although similar observations on the enhanced photo-activity of immobilized titania on a porous support have been reported previously (Tryba *et al.* 2003; Keller *et al.* 2005; Velasco *et al.* 2010; Araña *et al.* 2003a,b), most of the studies reported in the literature investigated higher titania loadings.

Our results show that even though the photocatalytic activity of titania particles seemed to be enhanced upon their immobilization on a porous carbon support, the overall disappearance of phenol from solution [Figure 4b]) seemed to be favoured by low titania loadings on the activated carbon support (ca. 10–15 wt%). Enhancement of the kinetics of phenol disappearance on UV irradiation of the C/TiO₂ composites may be explained in terms of the simultaneous adsorption of phenol into the catalyst pores and the degradation caused by the photo-activity of the immobilized TiO₂ particles. Thus, during the adsorption process, phenol molecules are transferred from the solution to the inner pores of the composites, thereby facilitating contact with the TiO₂ particles which are expected to be located on the outer surfaces of the C/TiO₂ catalysts.

Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetics given by the simplified apparent first-order model (Kumar *et al.* 2008) were first applied to the experimental data for phenol removal under UV illumination. However, it was found that the dependence of the logarithmic ratio of concentration on time was not linear, thereby indicating that the system under study did not follow pseudo-first-order kinetics. For this reason, the pseudo-second-order kinetic model was employed to fit the experimental data. The pseudo-second-order kinetic rate law may be expressed by the equation (Zainal *et al.* 2007):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k'_{2, \text{ ads. + photo-oxidation}} (Q_0 - Q_t)^2$$

which can be expressed in a linear fashion as:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k'_{2, \text{ads. + photo-oxidation}} Q_0^2} + \left(\frac{t}{Q_0} \right)$$

where Q_0 is the initial amount of pollutant, Q_t is the amount of pollutant eliminated at time t and $k'_{2, \text{ads. + photo-oxidation}}$ is the apparent removal rate constant. A linear dependence between t/Q_t and time would allow the apparent rate constant for simultaneous adsorption and photo-oxidation to be evaluated from the intercept of the corresponding plot.

Figure 5 depicts a histogram of the apparent removal rate constants ($k'_{2, \text{ads. + photo-oxidation}}$) plotted against those obtained for the corresponding adsorption process ($k'_{2, \text{ads.}}$). Some differences between the kinetic process involved in phenol adsorption and removal under UV irradiation may be clearly observed. Compared to the situation in the absence of UV irradiation, the rate of phenol disappearance on irradiating the C/TiO₂ composites largely increased with the carbon content. This trend was more evident during the initial stages of the reaction (short times). After irradiation for 6 h, phenol was almost completely removed from aqueous solution by the C/TiO₂ composites with a P25 loading in the range 5–15 wt%.

Equally, the nature of the photo-oxidation intermediates detected in solution also appeared to depend on the titania content of the composites. Thus, the chemical composition of the intermediates appearing during the photo-oxidation experiments in the presence of the different catalysts was determined by reverse-phase HPLC (Figure 7). However, the presence of non-aromatic intermediates (such as organic acids with short alkyl chains) was not evaluated, since they could not be detected by the analytical technique used to identify, separate and quantify the intermediates. Further studies are ongoing on this topic and will be the subject of future reports.

The data depicted in Figure 7 indicate that increasing amounts of *p*-benzoquinone (BZ), hydroquinone (HY) and catechol (CAT) were detected when P25 was irradiated. This finding is in good agreement with the results reported by Azevedo *et al.* (2009) for Degussa P25. Compared with the results obtained for the C/TiO₂ samples, higher concentrations of intermediates were found when bare TiO₂ was irradiated. However, since P25 is a non-porous material, it should be noted that all the degradation sub-products were not necessarily detected in the solution in this case.

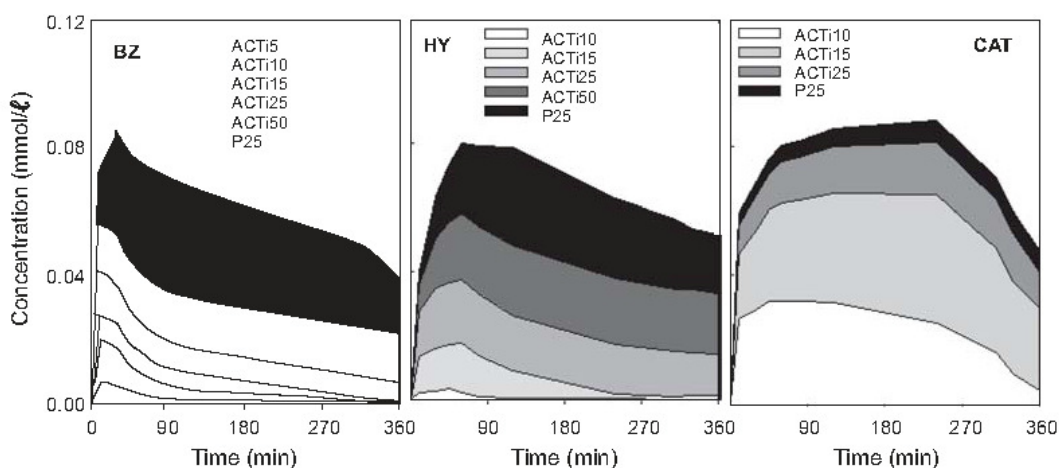


Figure 7. Evolution of photo-oxidation intermediates with time upon UV irradiation of the C/TiO₂ composites.

With the C/TiO₂ composites, a fraction of the degradation compounds would be expected to be retained (adsorbed) inside the carbon matrices due to their porous features. Nevertheless, the DTG profiles of the composites after UV irradiation (Figure 6) did not show any significant differences relative to those obtained after adsorption. This suggests that the photo-oxidation intermediates (if any) could have been retained on the adsorption sites identified for phenol, which is not unreasonable when the similar chemical characters of phenol and most of its aromatic degradation intermediates are taken into account.

As a general trend, the amount of aromatic intermediates detected in the solution increased with the titania loading of the composites, being greatest for P25 itself (BZ and HY). Thus, for example, only traces of benzoquinone were detected upon irradiation of ACTi5. Of further importance is the large amount of catechol detected for C/TiO₂ composites with low titania loadings (i.e. ACTi10 and ACTi15), suggesting the preferential formation of catechol over benzoquinone and hydroquinone. According to the literature, the conversion of phenol to catechol facilitates its complete adsorption rather than allowing its conversion to benzoquinone or hydroquinone (Santos *et al.* 2002). An efficient photocatalyst should promote the formation of this compound, but also lead to a fast and high removal of the target pollutant and allow for its easy recovery from the solution. On this basis, it may be concluded that, of the samples studied, C/TiO₂ composites containing ca. 10–15 wt% titania were those most suitable for the removal and photo-oxidation of phenol from aqueous solutions.

4. CONCLUSIONS

Highly efficient activated carbon/titania photocatalysts with a low titanium oxide (P25) content have been prepared and applied to the removal of phenol from aqueous solutions. The rate of phenol adsorption increased when P25 was immobilized on the carbon support. Thus, phenol uptake was very fast for samples containing ca. 10–15 wt% titanium oxide due to the absence of mass-transfer limitations on the accessibility of the pollutant from the bulk solution to the titania/support interface. In contrast, titania loadings above 20 wt% led to operational problems that prevent the application of the corresponding catalysts in aqueous solutions.

Those C/TiO₂ composites which exhibited higher adsorption rates in the absence of UV illumination also exhibited a faster rate of phenol disappearance in the presence of UV light, along with the formation of lower amounts of intermediates. Removal efficiencies close to 100% were obtained for C/TiO₂ composites with low titanium oxide contents, together with the preferential oxidation of phenol to catechol. The improved performance of C/TiO₂ composites with low titania loadings may also be connected to the observed enhancement in the fraction of visible light absorbed by these composites, relative to the spectrum exhibited by bare titania.

The best photocatalysts are expected to facilitate the complete adsorption of phenol while maintaining a rapid and high removal extent. Thus, the C/TiO₂ composites containing ca. 10–15 wt% titania were found to be the most suitable materials for the removal and degradation of phenol from aqueous solution. This represents a clear advantage for any large-scale implementation of this process, since the improved separation of the catalyst together with its recycling and re-use during several cycles would be expected.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support of the Spanish MICINN (CTM2008-01956). LFV thanks CSIC for a pre-doctoral fellowship. COA thanks CSIC for financial support (200980I131).

REFERENCES

- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B. and Pis, J.J. (2007) *Adsorpt. Sci. Technol.* **25**, 155.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F. and Pis, J.J. (2005) *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **74**, 518.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Tello Rendón, E., Garriga i Cabo, C., González-Díaz, O., Herrera-Melián, J.A., Pérez-Peña, J., Colón, G. and Navio, J.A. (2003a) *Appl. Catal. B* **44**, 161.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Tello Rendón, E., Garriga i Cabo, C., González-Díaz, O., Herrera-Melián, J.A., Pérez-Peña, J., Colón, G. and Navio, J.A. (2003b) *Appl. Catal. B* **44**, 153.
- Azevedo, E.B., Torres, A.R., Aquino Neto, F.R. and Dezotti, M. (2009) *Braz. J. Chem. Eng.* **26**, 75.
- Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L. and Kazouan, H. (1995) *J. Photochem. Photobiobiol. A* **91**, 137.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E. (1940) *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723.
- Chong, A.S.M. and Zhao, X.S. (2004) *Catal. Today* **93**, 293.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Eliphe, A.R., Herrmann, J.M., Tahiri, H. and Ait-Ichou, Y. (1995) *Appl. Catal. B* **7**, 49.
- Grzechulska, J. and Morawski, A.W. (2003) *Appl. Catal. B* **46**, 415.
- Ho, Y.S. (2006) *J. Hazard. Mater. B* **136**, 681.
- Keller, N., Rebmann, G., Barraud, E., Zahraa, O. and Keller, V. (2005) *Catal. Today* **101**, 323.
- Kumar, K.V., Porkodi, K. and Rocha, F. (2008) *Catal. Commun.* **9**, 82.
- Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J.-M. (2001) *J. Catal.* **200**, 10.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.-M., Uzcategui, D. and Brito, J.L. (2007) *Appl. Catal. B* **70**, 461.
- Minero, C., Catozzo, F. and Pelizzetti, E. (1992) *Langmuir* **8**, 481.
- Mohseni, M. (2005) *Chemosphere* **59**, 335.
- Murphy, A.B. (2007) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1326.
- Nagaveni, K., Hegde, M.S., Ravishankar, N.G., Subbanna, N. and Madras, G. (2004) *Langmuir* **20**, 2900.
- Pelizzetti, E. and Serpone, N. (Eds) (1989) *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley, New York.
- Ravindra, R., Zhao, S., Gies, H. and Winter, R. (2004) *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12 224.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S. and Garcia-Ochoa, F. (2002) *Appl. Catal. B* **39**, 97.
- Toth, A., Novak, C. and Laszlo, K. (2009) *J. Therm. Anal. Calorim.* **97**, 273.
- Tryba, B., Morawski, A.W. and Inagaki, M. (2003) *Appl. Catal. B* **41**, 427.
- Velasco, L.F., Parra, J.B. and Ania, C.O. (2010) *Appl. Surf. Sci.* **256**, 5254.
- Wu, C.H., Shr, J.F., Wu, C.F. and Hsie, C.T. (2008) *J. Mater. Process. Technol.* **203**, 326.
- Zainal, Z., Lee, C.Y., Hussein, M.Z., Kassim, A. and Yusof, N.A. (2007) *J. Hazard. Mater.* **146**, 73.

ARTÍCULO IV

Journal of Hazardous Materials 184 (2010) 843–848



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

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

Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation

L.F. Velasco^{a,b}, B. Tsyntsarski^a, B. Petrova^a, T. Budinova^a, N. Petrov^a, J.B. Parra^b, C.O. Ania^{b,*}^a Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str. Bl. 9, 1113 Sofia, Bulgaria^b Instituto Nacional del Carbón (INCAR), CSIC, Oviedo 33080, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 May 2010

Received in revised form 20 July 2010

Accepted 31 August 2010

Available online 6 September 2010

Keywords:

Carbon foam
Photocatalysis
Titania
Phenol

ABSTRACT

A carbon foam using coal tar pitch as precursor was prepared and investigated as support for titanium oxide for the photocatalytic degradation of phenol. The performance of the carbon foam/titania composite was compared to those of unsupported titania and other activated carbon composites from the literature. The photodegradation rate of phenol over the catalysts under UV illumination was fitted to the Langmuir–Hinshelwood model; data showed that the apparent rate constant of the carbon foam supported titania was almost three times larger than that of bare titania, and comparable to that of other carbon supported composites. Considering the low porous features of the carbon foam, this suggests that large surface area supports are not essential to achieve high degradation rates and efficiencies. Moreover, when titania is supported on the carbon foam large amounts of catechol are detected in solution after UV irradiation, indicating a better degradation efficiency.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most important challenges for science is to develop efficient methods to control environmental pollution, particularly to remove hazardous organic compounds from water resources. Heterogeneous photocatalysis has proven to be a promising method for the degradation of these compounds, being titania (TiO₂) the most commonly used photocatalyst, because it is non-toxic, photo-stable, cheap and very efficient under ultraviolet light irradiation (its band gap energy of 3.2 eV requires photoexcitation in the near-UV spectrum region) [1]. The reaction mechanisms and the electron/hole generation processes involved in photocatalytic reactions using titania have been widely studied and can be found in a number of reviews [2,3].

However TiO₂ powders present some drawbacks as the powders are not easy to precipitate and recover from water, preventing their regeneration and reuse. Therefore, during the past few decades, many efforts have been devoted to develop strategies oriented to the large-scale implementation of this technology for water treatment, especially with regards to effective methods to separate the nanosized photocatalyst from water streams. Several engineering solutions are currently being investigated, from incorporating titania on the reactor walls and the use of slurry reactors, to immobilization techniques on different supports [4–8].

The use of carbon–TiO₂ catalysts has currently attracted much attention for the photocatalytic degradation of pollutants. Despite

carbon itself is a strong light absorbing material it has been successfully used as support of photoactive species [9–18]. The photoactivity of carbon–titania composites – provided by TiO₂ particles – is strongly dependent on the features of the carbon material, and the immobilization of photoactive titanium oxide on carbon supports has been reported to show a synergistic effect for the photodegradation of organic pollutants [14–16]. It has also been reported that the presence of carbons actually changes the TiO₂ catalytic behavior beyond this synergistic effect on the degradation kinetics [17,18]. On the other hand, high surface catalysts may also be advantageous since the basic photocatalytic effects are most likely to occur at the catalyst–water interface (or nearby) [18], and thus the immobilization of TiO₂ on a porous substrate would yield a higher activity photocatalyst.

The aim of this work was to investigate the application of carbon foams obtained from coal tar pitch as a support for the immobilization of TiO₂ for the photodegradation of phenol in aqueous solutions. The choice of carbon foams as support is made upon their structural characteristics; they can be synthesized as rigid materials with a moderate surface area comprised of an interconnected network. As probe molecule we have selected phenol, one of the most persistent aromatic compounds frequently found in wastewater.

2. Experimental

2.1. Materials synthesis

The carbon foam was synthesized using coal tar pitch as precursor, which was first submitted to a chemical modification in concentrated H₂SO₄ at 120 °C until solidification. This modification

* Corresponding author. Tel.: +34 985 118846; fax: +34 985 297662.
E-mail address: conchi@incarc.csic.es (C.O. Ania).

causes an increase in the viscosity and softening point of the coal tar pitch, allowing the foaming process to be conducted at atmospheric pressure. The solid was heated at atmospheric pressure up to 600 °C in a covered silica crucible under nitrogen atmosphere (10 °C min⁻¹), yielding a rigid vitreous carbon foam; it was submitted to steam activation at 800 °C for 1 h for promoting the development of a more open porous structure. The sample after activation is denoted as CF. A commercial activated carbon AC (bituminous coal) was also used for comparison purposes (particle size 0.212–0.710 mm). This carbon is characterized by a low oxygen content (2.1 wt.%) and a basic nature (point of zero charge of 8.9 pH units).

The titania–carbon catalysts were prepared by infiltration of a suspension in ethanol of titanium oxide (P25 Degussa) on the carbon material (weight ratio 9 g carbon:1 g titania) in a rotary evaporator under vacuum for 2 h, followed by evaporation of the solvent. The samples were labeled as XTi, being X the reference to the carbon support (AC or CF). Bare-TiO₂ was also used as a standard for comparison purposes. Before usage, all the samples were washed in distilled water at 60 °C, dried at 110 °C overnight and kept in a desiccator.

2.2. Characterization

Nanotexture of both the carbon support and the titania/carbon composites was characterized by N₂ (ASAP 2010, Micromeritics) adsorption isotherms at –196 °C. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10⁻³ Torr) at 120 °C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , and pore volumes using the t-plot method using a carbon-coated Sooty-silica as reference material [19]. The samples were further characterized by thermogravimetric analysis (Setaram Labsys). The instrument settings were as follows: heating rate 15 °C min⁻¹ and a N₂ atmosphere with 50 mL min⁻¹ flow rate. The morphology of the catalysts was characterized using a Zeiss DSM 942 scanning electron microscope; particles were dispersed on a graphite adhesive tab placed on an aluminum stub. The images were generated in the backscattered electron signal mode, which yielded better quality pictures.

2.3. Adsorption and photodegradation of phenol

Photocatalytic reaction conditions were previously optimized concerning the initial phenol concentration, catalyst loading, and time of irradiation. Briefly, about 1 g L⁻¹ of catalyst was placed in a photoreactor of 400 mL capacity, containing an aqueous solution of phenol (distilled non buffered water) of initial concentration 100 mg L⁻¹ (solution pH ca. 6 units). The UV irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (125 W), vertically suspended in a cylindrical, double-walled quartz jacket cooled by flowing water, immersed in the center of the solution. The water cell was used to control the temperature during the experiments, preventing any overheating of the suspension due to the irradiation. The suspension of the photocatalyst in solution was stirred (500 rpm) during irradiation and small aliquots of the solution (~1 mL) were taken out at fixed time intervals and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18, 125 mm × 4 mm), using methanol–water mixtures as mobile phase, and a photodiode array detector. The samples were previously filtered using cellulose filters (mean pore size 0.45 μm).

Dark adsorption (in the absence of UV irradiation) was also carried out under the same experimental conditions, in order to counterbalance the fraction of photodecomposed phenol from that adsorbed on the pores of the carbon/titania catalysts. All the experiments were performed in duplicate and the average experimental error is below 5%.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalyst supports

The performance of carbon foam as catalyst support for phenol photodegradation was evaluated and discussed in terms of its textural and chemical features. For this purpose, carbon:titania composites were prepared by immobilization of titanium oxide (P25 Degussa) as detailed in the experimental section. The ratio support:titania (9:1) was chosen based on previous optimization studies concerning the activity of catalysts with various carbon loading (not published results).

The morphology of the catalysts was investigated by SEM (Fig. 1). The wall structure of the carbon foam obtained by pyrolysis of the modified coal tar pitch is characterized by a reticular vitreous structure, indicative of a closed cell structure frequently found in foams prepared by pyrolysis of polymers, and pitches of coal extracts [20]. Such close-cell foams typically show a smooth surface with a low porosity at a nanometric scale (surface area of 26 m² g⁻¹ before activation). After steam activation, a slight opening of the carbon matrix occurred and CF sample displayed a porous open structure of interconnected pores with a moderate surface area (ca. 375 m² g⁻¹) and a micro/mesoporous structure. This sample was then selected for incorporating the photoactive catalyst. Additionally, the SEM micrographs of the composites (Fig. 1) show that titanium oxide is well dispersed over the carbon support, with particles of a few tens of nm in size comparable to those of bare P25.

The immobilization of titania on the carbon foam partially blocked its initial porosity although the composite still displays a somewhat porous character (Table 1). A deeper insight into the porous features of the catalyst reveals that the modification affected mostly the microporosity, determined by N₂ adsorption data, indicating that titania is incorporated in the inner micropores of the carbon support during the impregnation, rather than remaining on the outer surface. In contrast, when titania is immobilized on a high surface area and microporous activated carbon support, the porous features of the composite are not substantially reduced. Similar observations have been reported in the literature [9,10,15,17] about the immobilization of TiO₂ on porous carbons.

Since the immobilization is based on a physical interaction/adsorption (no chemical bonding is expected), it is important to control any leaching out of the photoactive particles during the photodegradation experiments from solution (which indeed was not observed). In this regard, weak interactions (like charge transfer) seem to be occurring between the carbon support and titania; this was confirmed by determined p*H*_{PZC} of the carbon supports after the immobilization of titania. Their initial basic nature (p*H*_{PZC} varies between 9 and 10 units in the non-doped carbon supports) was slightly modified after the incorporation of titania (p*H*_{PZC} 6.8 and 7.3 units for ACTi and CFTi, respectively).

3.2. Phenol adsorption in dark conditions

It has to be considered that for a porous catalyst, the removal efficiency encompass both adsorption and degradation; so the performance of the catalysts under UV irradiation should also be compared to that in dark conditions (Fig. 2).

Upon adsorption in dark conditions on the carbon supports and the carbon/titania composites, the expected concentration decline curves due to phenol adsorption on the materials' surface were obtained. Analysis of the species in solution confirmed that no phenol degradation occurs in dark conditions, regardless the catalyst used. In the case of pure titania, the amount of phenol adsorbed was very low (removal efficiency below 3%), which is expected considering its non-porous nature. In contrast, phenol removal efficiency

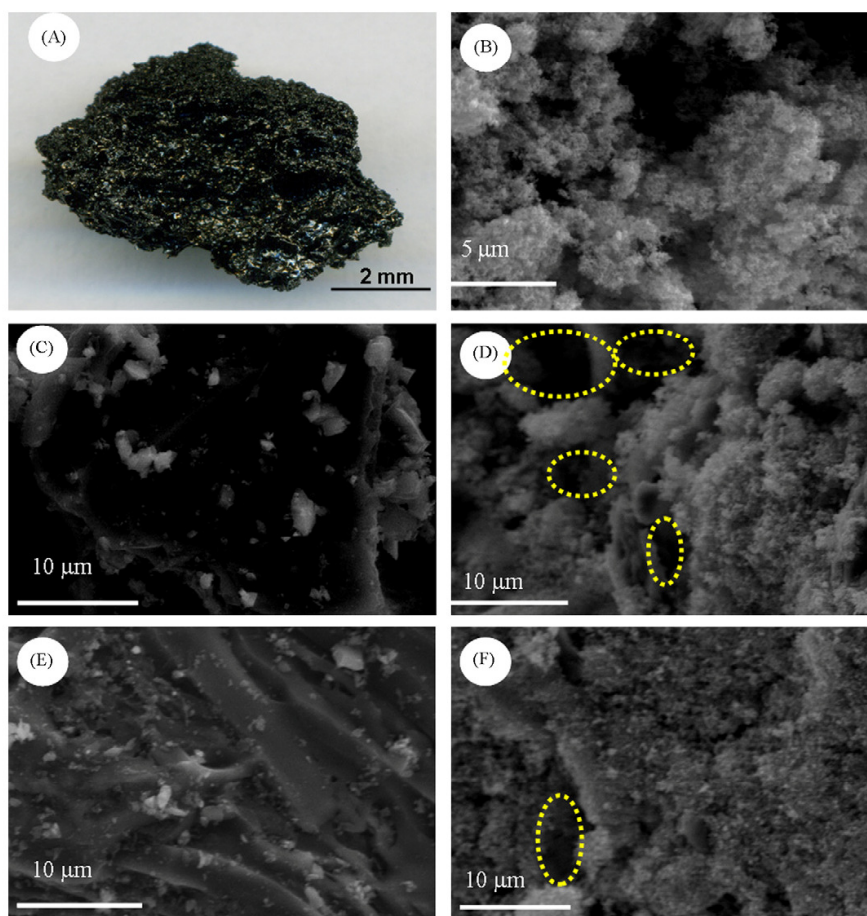


Fig. 1. (A) Image of the carbon foam synthesized from coal tar pitch at atmospheric pressure and SEM micrographs of the materials used as catalysts and supports, (B) sample P25, (C) sample CF, (D) sample CFTi, (E) sample AC, (F) sample ACTi.

at dark conditions on both carbon:titania composites cannot be disregarded, as it reached almost 70% after 6 h for ACTi, as opposed to 28% for CFTi sample. This evidence is consistent with the porous features of both catalysts: the higher surface area and pore volume of sample ACTi results in a much higher adsorption capacity of phenol. However, the rate of adsorption under dark conditions appeared to be faster in the carbon foam composite – compared to ACTi catalyst – despite the poor porous development of CFTi. In

fact, 80% of phenol adsorption in sample CFTi takes place within the first 30 min, as opposed to ACTi (ca. 30%). This suggests that most of the adsorption sites in CFTi are readily accessible to the phenol molecules, and that external diffusion is favoured when the carbon foam is used as support.

Table 1
Textural parameters obtained from N_2 adsorption isotherms at -196°C of the as-received catalysts, and after phenol removal under dark conditions (dark series) and UV irradiation (UV series).

	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{TOTAL}^a [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	$V_{\text{MICROPORES}}^b$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	$V_{\text{MESOPORES}}^b$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
P25	53	0.118	–	–
CFTi	165	0.109	0.074	0.019
ACTi	924	0.497	0.458	0.054
CFTi (dark)	146	0.096	0.069	0.016
ACTi (dark)	760	0.400	0.330	0.043
CFTi (UV)	103	0.068	0.049	0.012
ACTi (UV)	780	0.400	0.339	0.039

^a Evaluated at relative pressures of 0.99.

^b Evaluated by t-plot method.

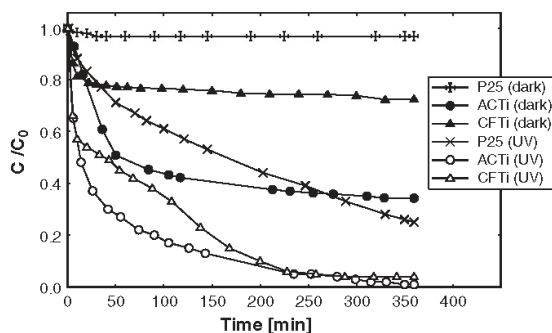


Fig. 2. Phenol concentration decay curves on the investigated photocatalysts after dark adsorption and UV irradiation.

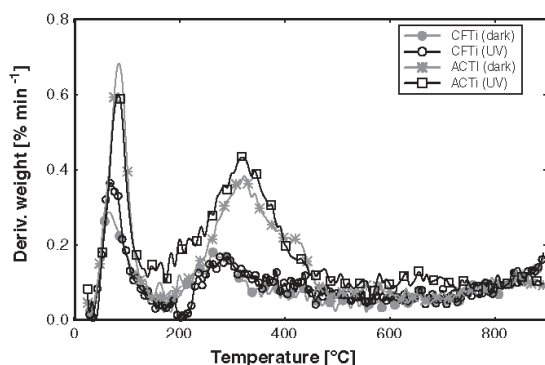


Fig. 3. DTG profiles of the studied carbon:titanium catalysts after phenol removal under dark conditions and UV irradiation.

Analysis of the porous features of the carbon/titanium composites after phenol exposure under dark conditions (Table 1) reveals that a significant fraction of the porosity of these materials still remains unoccupied after phenol loading (ca. less than 25% is occupied). Even though it seems that both catalysts have reached their maximal phenol uptake in the experimental conditions carried out (based on the shape of the kinetic curves), most of the pore volume of the catalysts remains unblocked.

The thermal analysis of the preadsorbed catalysts at dark conditions confirmed the presence of phenol inside the porous matrix in both cases (Fig. 3), with an overall mass loss of 4 and 1 wt.% for ACTi and CFTi, respectively. Besides the desorption peak corresponding to the evolution of moisture at 100 °C, the profiles show only one peak centred at about 300 °C corresponding to desorption of phenol retained in the catalysts. Similar DTG profiles have been obtained for the preadsorption of phenol at dark conditions on the carbon materials themselves (not shown), indicating that incorporation of titanium on the carbon support does not substantially change the phenol adsorption sites present on the carbon matrix.

3.3. Phenol degradation under UV light

When UV irradiation is applied, phenol removal efficiency is significantly improved in all the catalysts. While the rate of phenol photodegradation on P25 follows an almost linear trend, the supported catalysts exhibit faster and higher removal efficiencies (Fig. 2). This tendency was more remarkable in the early stages of the process, although the final overall yield after 6 h of irradiation was rather high in all the cases (i.e., 75% for P25 vs over 95% for both carbon supported photocatalysts). In all the catalysts, phenol removal efficiency under UV illumination is much larger than the corresponding adsorption at dark conditions. For instance, after 30 min the amount of removed phenol upon UV irradiation of sample CFTi accounts for 50%, as opposed to the 22% of phenol adsorbed at dark conditions. Thus, it appears that the immobilization of TiO₂ on the carbon support enhances the photoactivity of titanium particles. What is more significant is that – although some differences are observed below 200 min – phenol degradation efficiency in both carbon:titanium photocatalysts (ACTi and CFTi) is similar after 3 h of UV irradiation.

The enhancement in phenol removal upon irradiation can be regarded as a sequential two-steps process: a rapid concentration of phenol on the surface of the support – due to the preferential adsorption on the solid phase – followed by a spontaneous transfer of adsorbed phenol molecules from the support to titanium surface, where they are decomposed as a consequence of the UV irradiation. This enhanced photodegradation as a result of the combination of

the adsorption on a carbon support and the photoactivity of TiO₂ has been described in the literature when using activated carbons as additives to titanium [14,17,21,22].

The photochemical degradation rate of phenol under UV illumination of the catalysts was fitted to the Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetics model given by the simplified apparent first-order equation [23]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t$$

where k_{app} is the apparent rate constant, and t the illumination time (min).

The photodegradation rate (Table 2) of carbon supported titanium was higher than that of P25, with an increase in the rate constant by a factor of three in both ACTi and CFTi, corroborating the higher photocatalytic activity of the carbon composites. Surprisingly, the rate constant does not seem to be correlated to the porosity of the carbon material used as support, since the increase in the degradation rate was also remarkable in the carbon foam composite (CFTi). Indeed, similar kinetic parameters (half time of photochemical reaction ($t_{1/2}$) and initial degradation rate r_0) are obtained for CFTi and ACTi, despite their different textural properties.

An increase in the phenol photodegradation rate on carbon supported titanium – fitted to the L–H model – has been described in the literature for different operating conditions (radiated power, carbon:titanium ratio, solution concentration) [24]. Available data from the literature is also compiled in Table 2 for comparison purposes. Phenol photodegradation rates herein reported are larger than those from the literature, despite the investigated catalysts are characterized by a low titanium:carbon ratio [12,14,15,25,26].

It should not be forgotten that for porous catalysts, a fraction of the degradation compounds (even phenol itself) might be adsorbed inside the pores, as opposed to the case of TiO₂, where all degradation intermediates are detected in the solution. For this reason, we have analyzed if any textural changes occurred in the catalysts after the adsorption and photodegradation process (dark and UV series in Table 1). Gas adsorption data revealed that the high phenol removal efficiencies detected after UV irradiation were not accompanied by a pore plugging effect. Although the amount of removed phenol in the photodegradation experiments increased up to 95–99% (from 66% and 28% in dark conditions), the decrease in the porosity of the catalysts is very similar in both experiments. This suggests that phenol is not relocated inside the porosity of the photocatalysts; it appears to be either fully mineralized or decomposed as small size intermediates that are not so readily retained in the pores of the carbon support.

The DTG profiles (Fig. 3) of the composites after phenol photodegradation also confirm this observation. The small mass loss values obtained in the catalysts (i.e., 1.9 and 1 wt.% for ACTi and CFTi, respectively) indicate that small amounts of gases evolve from the catalysts after phenol photodegradation (even lower than those at dark conditions). Neither phenol itself nor the aromatic intermediates created during the photodegradation were detected on the catalysts surface.

Analysis of the solution composition during irradiation of the catalysts allowed the extent of phenol degradation to be determined. When P25 is irradiated along with the decrease in phenol concentration in solution, rising amounts of *p*-benzoquinone (BZ), hydroquinone (HQ) and catechol (CAT) were detected (Fig. 4). The occurrence of these intermediates for phenol photodegradation using Degussa P25 is in good agreement with reported works in the literature [27]. Although all of them are detected at very low concentrations (below 0.5 mmol L⁻¹), BZ and HQ are the dominant intermediates, particularly at the earlier stages of the reaction. Both compounds showed a concentration peak between 1 and 2 h, whereas upon longer irradiation times their concentration

Table 2

Apparent first-order rate constants (k_{app}), half reaction time ($t_{1/2}$), initial reaction rate (r_0) and correlation coefficient (R^2) obtained from fitting experimental data to the Langmuir–Hinshelwood model.

	$k_{app} \times 10^3$ [min^{-1}]	$t_{1/2}$ [min]	$r_0 \times 10^3$ [min^{-1}]	R^2 [min^{-1}]	Remarks	Reference
P25 (UV)	3.5	197	3.8	0.992	Solution: 100 ppm phenol	This work
ACTi (UV)	10.6	65	10.9	0.982	UV lamp: 125 W	
CFTi (UV)	9.3	74	10.0	0.972	Carbon:titania ratio 9:1 Catalyst 1 g L^{-1}	
P25	5.6	–	–	–	Solution: 100 ppm phenol	[14,15]
TiO ₂ -AC _M	13.9	–	–	–	UV lamp: 125 W	
TiO ₂ -AC _{FC}	4.6	–	–	–	Carbon:titania ratio 1:5 Catalyst 3 g L^{-1}	
Bare-TiO ₂	3.1	–	–	–	Solution: 100 ppm phenol	[12,24]
23-AC-TiO ₂	2.5	–	–	–	UV lamp: 4 × 15 W	
P25	1.7	–	–	–	Carbon:titania ratio 23:77 Catalyst 2 g L^{-1}	[25]
TiO ₂ -CA	7.7	–	–	–	Solution: 100 ppm phenol	
TiO ₂ -sol-gel	1.5	–	–	–	UV lamp: 20 W Carbon:titania ratio 1:2 Catalyst 1.5 g L^{-1}	

decreased slightly, suggesting that they are also decomposed. In contrast, increasing concentrations of CAT are detected along the whole irradiation time at concentrations below $10 \mu\text{mol L}^{-1}$. Since P25 is a non-porous material, degradation intermediates remain in the solution where they should be necessarily detected. On the other hand, we cannot discard the presence of the formation of smaller degradation intermediates (such as short alkyl chain organic acids), that are not detected by reverse-phase HPLC in a standard C18 column, which was the analytical technique used to identify, separate and quantify the intermediates.

The nature of the degradation intermediates detected when the carbon supported photocatalysts are irradiated did not change, although they were obtained in different proportions (Fig. 4). Increasing amounts of HQ, BZ and CAT were detected after UV irradiation of ACTi and CFTi, similarly to non-supported titania. With the exception of CAT, these intermediates are detected at lower concentrations than those in P25, confirming that supporting titania on porous carbon materials enhance the overall phenol photodegradation efficiency.

What is more interestingly inferred from this study is that, based on the identification and quantification of the intermediate products detected in solution (Fig. 4), the carbon supports appear to modify the phenol photodegradation pathway. For instance, BZ and HY being the predominant intermediates for P25 are now only detected during the first hour of irradiation of ACTi and CFTi, and at about 10 times lower concentration – whereas for P25 their concentration remained somewhat constant up to 3 h and then started

to fall at a slow rate. The third intermediate detected during the irradiation of P25 – CAT – was now found to be predominant in both carbon catalysts, with concentrations about 8 times higher during almost the whole time of irradiation. Comparing the two composites investigated, the carbon foam gives rise to a higher amount of intermediates during the degradation, which concentration dependence with time follows the sequence: CAT \gg HY \gg BZ. This effect is more remarkable in the case of CAT and could be due to a faster release of the generated intermediates in the solution, as a consequence of the less developed porous network of this support. However, the concentration of intermediates detected in solution was also higher in ACTi sample – compared to P25 – which possesses a higher porosity where a priori intermediates could be adsorbed. Moreover, the amount of organic compounds remaining in the solution after 6 h of irradiation of CFTi is almost negligible (Table 3), and comparable to that of the activated carbon composite with a higher surface area.

These results provide an interesting viewpoint on the photocatalytic degradation of phenol, indicating that the degradation reaction would mainly occur in the interface carbon/titania/solution. Thus the eventual beneficial effect of a highly porous supported catalyst does not seem to rule this system. On the contrary, accessible porosity for preventing mass transfer limitations of the pollutants from the bulk solution are required.

On the other hand, conversion of phenol to CAT has been reported to be more advantageous for the complete mineralization of phenol than conversion to BZ or HY [28,29]. Catechol is decomposed to oxalic acid, and then to CO₂ and water, whereas the pathways of mineralization of BQ and HQ proceed through the formation of a large number of intermediates (mainly non-aromatic acids such as maleic, oxalic and formic acid). Based on the higher amounts of CAT detected when CFTi is irradiated, it might be anticipated that the degradation of phenol is more efficient on the carbon

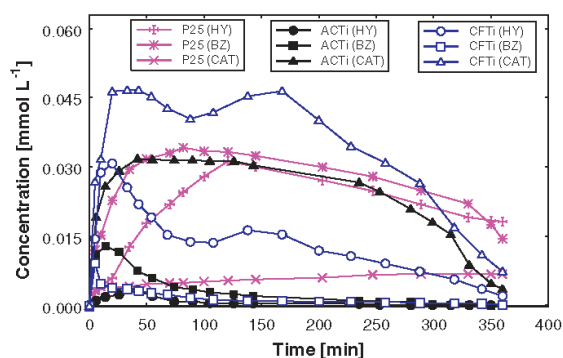


Fig. 4. Evolution of the concentration of phenol degradation intermediates (BZ, HY and CAT) upon UV irradiation of the different investigated photocatalysts.

Table 3

Quantification of phenol degradation intermediates [$\mu\text{mol L}^{-1}$] remaining in the solution after 6 h of reaction under dark conditions (dark series) and UV irradiation (UV series). Phenol initial concentration was $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ for all the samples.

	Total [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Phenol [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	HY [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	BZ [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	CAT [$\mu\text{mol L}^{-1}$]
P25 (dark)	970	970	n.d.	n.d.	n.d.
P25 (UV)	294	253	18	16	7
CFTi (dark)	723	723	n.d.	n.d.	n.d.
ACTi (dark)	340	340	n.d.	n.d.	n.d.
CFTi (UV)	46	36	2	0.3	8
ACTi (UV)	18	11	0	4	4

foam based photocatalyst – although short alkyl chain organic acids have not been quantified and will be further studied in ongoing works.

Although CAT is also formed in composites prepared from activated carbons (sample ACTi in this work, and previous studies in Ref. [17]), its concentration is higher for the carbon foam composite, suggesting the preferential photooxidation route of phenol. This is also confirmed by the smaller amount of BZ detected upon irradiation of CFTi compared to ACTi (Fig. 4).

These results confirm that supporting titania on porous carbon materials does not only enhance the overall phenol degradation efficiency (so-called synergistic effect), but also modifies the degradation pathway of this aromatic compound. Evidences, reporting that an activated carbon support may induce different interactions between titania and phenol molecules, had been reported in the literature [12,13].

On the other hand, the synergetic effect of carbon supports has been mostly correlated to the porosity of the support [14,15,22]. Our results show that high porous features on the supported catalysts are not decisive. In fact, high phenol photodegradation efficiency can be obtained using a low surface area carbon foam as support for the dispersion on titania nanoparticles. Even if the adsorption capacity of the carbon support towards the target pollutant under dark conditions is low (i.e. 275 vs 668 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ for CFTi and ACTi, respectively), high photodegradation efficiencies are achieved. So this parameter would seem to be more related to the amount of titania incorporated in the photocatalyst.

4. Conclusions

Carbon foams with a modest porous development are excellent supports for the immobilization of titania, since the obtained catalysts present an enhanced photoactivity towards phenol degradation. The performance of the carbon foam supported catalyst is comparable to that of catalysts supported on activated carbons, with a 3-fold increase in phenol degradation rate constant compared to P25. Moreover the degradation rate constant does not show a straightforward correlation with the porosity of the support, suggesting that large surface area supports are not essential to achieve high degradation rates and efficiencies.

Identification of the degradation intermediates in the solution demonstrated that supporting titania on the carbon foam also brings about a modification in the degradation route of phenol, compared to bare titania and other carbon supported catalysts. High amounts of catechol along with smaller concentrations of benzoquinone are detected when titania is supported on the carbon foam, suggesting a more efficient phenol degradation on this catalyst. This points out that the degradation would mainly occur in the interface carbon/titania/solution; consequently, it seems that high surface area supports are not necessary, but an accessible pore structure that avoids mass transfer limitations or kinetic diffusion restrictions for the accessibility of the pollutants from the bulk solution to the interface support/titania.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support of the Spanish MICINN (CTM2008-01956) and Bulgarian MEYS (MU01-149). L.F.V thanks CSIC for a predoctoral fellowship.

References

[1] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 60–67.

- [2] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [3] E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley, New York, 1989.
- [4] M. Mohseni, Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis, *Chemosphere* 59 (2005) 335–342.
- [5] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49–63.
- [6] L. Erdei, N. Arecrachakula, S. Vigneswaran, A combined photocatalytic slurry reactor-immersed membrane module system for advanced wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 382–388.
- [7] F. Sunada, A. Heller, Effects of water, salt water, and silicone overcoating of the TiO_2 photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282–286.
- [8] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, Influence of carbon black as an adsorbent used in photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide, *J. Catal.* 177 (1998) 240–246.
- [9] B. Tryba, A.W. Morwski, M. Inagaki, Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 427–433.
- [10] B. Tryba, Photocatalytic activity of TiO_2 by carbon and iron modifications, *Int. J. Photoenergy* 721824 (2008) 1–15.
- [11] C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria, Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 181 (2006) 314–324.
- [12] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, TiO_2 activation by using activated carbon as a support: Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153–160.
- [13] N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support, *Catal. Today* 101 (2005) 323–329.
- [14] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 461–469.
- [15] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania, *J. Catal.* 200 (2001) 10–20.
- [16] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, TiO_2 photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon, *Carbon* 44 (2006) 325–333.
- [17] L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5254–5258.
- [18] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai, in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Boca Raton, Florida, 1994, pp. 317–348.
- [19] P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, Standard adsorption data for non-porous carbons, *Carbon* 25 (1987) 769–770.
- [20] C. Chen, E.B. Kennel, A.H. Stiller, P.G. Stansberry, J.W. Zondlo, Carbon foam derived from various precursors, *Carbon* 44 (2006) 1535–1543.
- [21] S.X. Liu, X.Y. Chen, X. Chen, A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 257–263.
- [22] T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO_2 on H-type activated carbons, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 227–235.
- [23] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [24] L.G. Puma, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition, a review paper, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209–219.
- [25] C. Garriga i Cabo, PhD, 2007. Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea, University Las Palmas de Gran Canaria.
- [26] Y. Ao, J. Xua, D. Fua, X. Shen, C. Yuan, Low temperature preparation of anatase TiO_2 -coated activated carbon, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 125–130.
- [27] E.B. Azevedo, A.R. Torres, F.R. Aquino Neto, M. Dezotti, TiO_2 -Photocatalyzed degradation of phenol in saline media in an annular reactor: hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity, *Braz. J. Chem. Eng.* 26 (2009) 75–87.
- [28] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 4866–4878.
- [29] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97–113.

4.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE MATERIALES DE CARBONO

A la vista de los resultados obtenidos en la primera parte de la investigación, a continuación se procedió a investigar el origen del aumento del rendimiento de fotodegradación (efecto sinérgico) observado cuando se inmoviliza TiO_2 sobre un material de carbono poroso.

4.2.1. FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN

Tradicionalmente, la actividad fotocatalítica de composites TiO_2 -C se atribuye al semiconductor inmovilizado, mientras que el material de carbono se considera un soporte inerte cuyo papel se limita a mejorar la cinética de degradación del compuesto a eliminar por efecto de la estructura porosa. No obstante, y teniendo en cuenta otras aplicaciones en las que los materiales de carbono presentan actividad catalítica [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; SERP, 2009], resulta apropiado llevar a cabo ensayos de fotodegradación únicamente en presencia del material carbonoso, y evaluar los fenómenos implicados en la desaparición del contaminante en este caso.

4.2.1.1. ESTUDIO DEL SOPORTE DE CARBONO

En el artículo III se observó que a medida que se aumentaba el porcentaje de carbón activado en los composites TiO_2 -C, éstos presentaban un mayor rendimiento de eliminación de fenol de la disolución. Debido a esto, se decidió llevar a cabo el mismo experimento utilizando como catalizador el carbón activado anteriormente usado como soporte (Q), y comparar su eficiencia de degradación con la de uno de los composites con el que se obtuvieron mejores resultados (QTi, cuyo contenido másico en TiO_2 es del 15 %) y con el P25 (Figura 4.6) [VELASCO, 2010].



Figura 4.6. Fotografías de los materiales estudiados: carbón activado original (izquierda), composite (centro) y P25 (derecha).

Tras la incorporación del TiO_2 se observa un descenso de dos unidades en el valor del pH_{PZC} del carbón activado original, lo que sugiere la existencia de interacciones entre las capas grafénicas del soporte carbonoso y el óxido de titanio. Teniendo en cuenta el procedimiento seguido para la preparación del material compuesto TiO_2 -CA (impregnación por mezcla física) no es esperable la formación de enlaces químicos entre los dos materiales, pero sí parece existir una débil interacción entre ambos (probablemente una transferencia de carga). Esta hipótesis se refuerza al obtener un

valor de 3,9 unidades de pH para una suspensión de la misma cantidad de P25 en agua (muy inferior al valor de 6,8 unidades medido para el QT_i). Interacciones similares entre el semiconductor y la matriz carbonosa, determinadas por análisis infrarrojo de los materiales, han sido descritas en la literatura [ARAÑA, 2003B].

En lo relativo a los ensayos llevados a cabo en oscuridad, la cantidad de fenol adsorbido por los diferentes materiales empleados está en concordancia con los resultados texturales obtenidos previamente. En el caso del P25 y dada la naturaleza no porosa del mismo, tras seis horas se adsorbe menos de un 3 % del fenol inicial, mientras que las muestras Q y QT_i conducen a una eliminación de fenol del 76 y el 54 % respectivamente. Además, en el carbón activado Q el proceso de adsorción es más rápido, alcanzándose una meseta o *plateau* tras dos horas de experimentación, mientras que la concentración del fenol en contacto con el composite QT_i continúa disminuyendo tras cuatro horas de adsorción. La diferencia en la capacidad de adsorción de las muestras Q y QT_i se relaciona con la modificación textural del soporte carbonoso como consecuencia de la incorporación del óxido de titanio, en particular con el descenso del área superficial y del volumen de microporos (artículo III). Los cambios texturales promovidos por la inmovilización del P25 sobre el soporte carbonoso no solo afectan a la capacidad de adsorción de fenol de los materiales, sino también a la velocidad del proceso. Esto es debido a que la cinética del proceso de adsorción depende en gran medida de la presencia de una red porosa adecuada en el adsorbente, que permita al adsorbato acceder rápidamente al interior de la porosidad. De acuerdo con los datos extraídos de la caracterización textural de ambos materiales (Q y QT_i), el volumen de mesoporos es ligeramente mayor en el soporte carbonoso antes de la inmovilización del óxido de titanio, lo que favorecería a priori una cinética de adsorción más rápida, tal como se observa experimentalmente.

En todos los casos se obtiene una mayor eficiencia y velocidad en la eliminación de fenol mediante irradiación de los catalizadores con luz ultravioleta, en comparación con la adsorción en oscuridad. La diferencia más acusada se observa para el P25, que conduce a un porcentaje de fenol eliminado cercano al 80 % tras seis horas de irradiación UV frente al 3 % en oscuridad. No obstante, la eficiencia de degradación de fenol en presencia del óxido de titanio comercial es notablemente inferior a la de las muestras Q y QT_i, que presentan un porcentaje final de eliminación de fenol del 98 %. Por otro lado, mientras que la curva cinética de fotodegradación sigue una progresión prácticamente lineal para el P25, los catalizadores Q y QT_i exhiben una tendencia cóncava, característica de sistemas con una mayor velocidad de degradación durante los primeros estadios de la reacción, y debido a la coexistencia de los fenómenos de adsorción y fotodegradación.

En la Figura 4.7 se comparan los resultados obtenidos para la eliminación de fenol mediante los experimentos de adsorción y de fotocatalisis con los tres materiales utilizados a diferentes tiempos de reacción. Si bien para tiempos largos de reacción (seis horas) la diferencia entre la fracción de fenol adsorbida y degradada se acentúa al aumentar el contenido en óxido de titanio de

los catalizadores, para tiempos cortos de reacción se observa la tendencia contraria. En particular, si se analiza lo que ocurre en los 10 minutos iniciales, la tasa de eliminación de fenol aumenta drásticamente al someter el carbón Q a irradiación UV (del 26 % en oscuridad al 82 % bajo luz UV). En el caso del material QT_i la diferencia entre ambos procesos corresponde a un 26 %, y a un 11 % para el P25. Es decir, la velocidad de degradación aumenta considerablemente en presencia del CA.

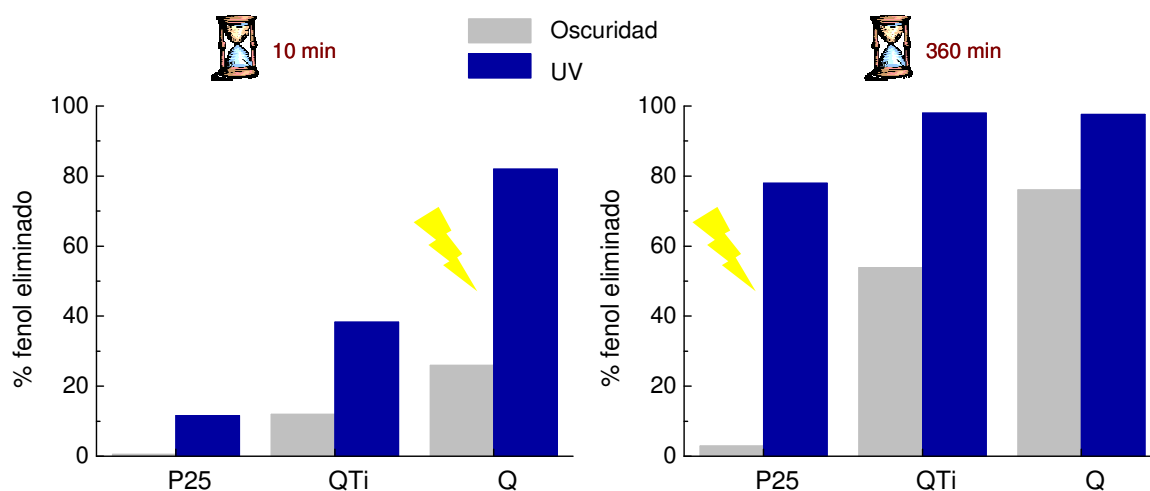


Figura 4.7. Comparación del porcentaje de fenol eliminado en los ensayos de adsorción en oscuridad y fotocátalisis, con los materiales P25, QT_i y Q, a diferentes tiempos (10 y 360 min).

Para el composite QT_i, este incremento en la velocidad de degradación de fenol en presencia de luz ultravioleta - en comparación con el catalizador no soportado, P25 - puede ser debido a que la porosidad del material carbonoso favorece una elevada y rápida adsorción del contaminante en la superficie del catalizador, acelerando el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas a la superficie del TiO₂. En el caso del empleo del carbón activado Q como catalizador - en ausencia de algún otro agente fotoactivo (como el P25) -, el aumento del porcentaje de eliminación de fenol tras la irradiación indica un comportamiento anómalo de este material, sugiriendo que este carbón activado presenta cierta fotoactividad intrínseca.

Considerando las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio, y la respuesta fotoquímica observada para el carbón activado, cabría esperar que la suma de ambos efectos diese lugar a un rendimiento de fotodegradación aún mayor al irradiar el composite. Sin embargo, y tal y como se ha comentado previamente, durante las primeras tres horas de tratamiento la velocidad y la tasa de eliminación de fenol siguen la tendencia Q>QT_i>P25. Este hecho hace que el comportamiento fotocatalítico del composite pueda ser interpretado de dos formas distintas. Por un lado, como un efecto sinérgico entre el carbón activado y el P25, puesto que el material compuesto presenta una foto-respuesta superior a la del semiconductor. Por otro lado, el hecho de que el rendimiento de fotodegradación sea mayor en el carbón que en el composite podría ser interpretado como un efecto antagónico donde la inmovilización del semiconductor contrarresta la fotoactividad del soporte de carbono. Esta segunda lectura puede atribuirse a dos factores: a la disminución de la porosidad del

carbón activado al inmovilizar el óxido de titanio, y/o a la obstrucción de los centros fotoactivos del mismo. Así, el óxido de titanio podría impedir que la luz UV llegue a los centros activos del material de carbono, inhibiendo de esta manera su fotoactividad intrínseca.

El análisis de las propiedades texturales de los distintos materiales tras los ensayos de adsorción y fotodegradación proporciona una información muy valiosa acerca del proceso de degradación del fenol. En primer lugar se observa que, a pesar de que el porcentaje de fenol eliminado en los ensayos de fotodegradación es muy superior al de los ensayos en oscuridad (fenol adsorbido no degradado), las propiedades texturales de los materiales no siguen la misma tendencia. En las dos muestras porosas se observa un leve descenso en las propiedades texturales de los adsorbentes/catalizadores tras llevar a cabo los ensayos de adsorción/fotodegradación. Estos resultados indican que en ambos casos se produce un bloqueo de la porosidad de los materiales debido a la retención de fenol y/o a la retención de intermedios de degradación formados durante los ensayos de fotodegradación. La porosidad del soporte carbonoso Q parece estar ligeramente menos bloqueada tras el proceso de fotodegradación que tras la adsorción. Esta observación es ciertamente interesante teniendo en cuenta que el rendimiento de eliminación de fenol es del 98 % bajo irradiación ultravioleta y del 76 % en oscuridad. Por lo tanto este resultado sugiere que, o bien los productos de fotodegradación del fenol que quedan retenidos en el interior de la red porosa del carbón activado son moléculas de pequeño tamaño e inducen por lo tanto una menor obstrucción de la porosidad (en comparación con el fenol), o bien su concentración en la porosidad del carbón activado es menor que en el caso del fenol adsorbido en ausencia de irradiación. En el caso del composite QT_i el descenso en el área superficial y volumen de poros es mayor tras la fotodegradación, indicando un mayor bloqueo de la porosidad debido probablemente a la retención de intermedios de degradación en el interior de la porosidad de este material. En cualquier caso estos resultados parecen indicar que se alcanza un menor grado de mineralización en la fotodegradación de fenol con este catalizador que con el carbón activado Q. Teniendo en cuenta que, en presencia únicamente del soporte carbonoso ninguno de los dos fenómenos que teóricamente están ocurriendo (adsorción y fotólisis) da lugar a mineralización alguna de fenol, se evidencia de nuevo la actividad fotoquímica que presenta este material.

En resumen, se observa una mayor velocidad de degradación cuando se irradia la disolución de fenol en presencia del carbón activado (en ausencia de óxido de titanio). Además las diferencias encontradas en las propiedades texturales de éste tras los correspondientes ensayos de adsorción y fotodegradación, parecen indicar que se produce mineralización de fenol en presencia del material de carbono. Estos resultados sugieren que este material presenta cierta fotoactividad intrínseca.

4.2.1.2. ESTUDIO DE OTROS CARBONES ACTIVADOS

Una vez que se ha observado cierta actividad fotocatalítica en el carbón Q, es preciso determinar si este comportamiento singular es exclusivo de este material o por el contrario puede extenderse a otros materiales de carbono. Para ello, se han realizado experimentos de fotodegradación en disolución con otros carbones activados que presentan diferentes características físico-químicas, estructurales y texturales: FY5, BKK, CV y PC (artículo V).

La cantidad de fenol adsorbido durante los ensayos en oscuridad, tal y como se ha discutido anteriormente (sección 4.1.2.1), está directamente relacionada con las propiedades físico-químicas y texturales de los carbones activados empleados. Aquellos carbones con un carácter hidrófobo y un elevado volumen de microporos (Q y PC) conducen a unas mayores capacidades de adsorción de fenol, mientras que el carbón CV, a pesar de su elevada superficie específica, es el que presenta una menor retención del contaminante debido a su naturaleza ácida. En cuanto a la cinética de adsorción, ésta se encuentra estrechamente ligada a la distribución del tamaño de microporos de las muestras. Mientras que para los carbones Q, PC y especialmente CV, el *plateau* de la adsorción se alcanza tras la primera hora de exposición, para los carbones activados FY5 y BKK, la cinética de retención de este contaminante es más lenta, como consecuencia de una mayor presencia de microporos estrechos (Figura 4.8).

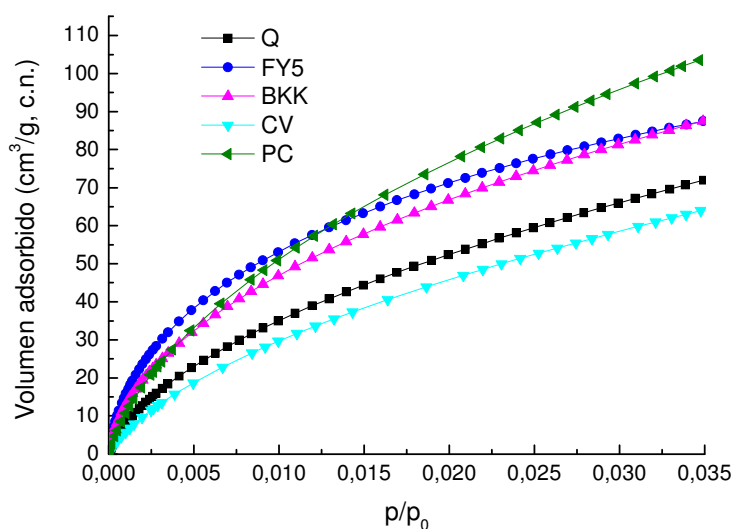


Figura 4.8. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0°C de los carbones activados empleados.

Cuando estos carbones activados se sometieron a irradiación UV, para cuatro de ellos se observó un considerable aumento en la velocidad de eliminación de fenol en disolución en comparación con la tasa de eliminación de este compuesto debida exclusivamente a la adsorción en la porosidad de los carbones (llevada a cabo en ausencia de irradiación ultravioleta). Esta tendencia es más evidente para tiempos cortos de reacción, y especialmente para la muestra CV, en la que la diferencia entre los porcentajes de fenol eliminado por adsorción y bajo irradiación UV es más

pronunciada (Tabla 4.1). En el caso del carbón PC se observa la tendencia contraria; es decir la velocidad de eliminación de fenol es ligeramente mayor en condiciones de oscuridad, si bien el porcentaje final de contaminante degradado aumenta levemente en presencia de la luz UV.

Tabla 4.1. *Porcentajes de fenol eliminado en presencia de los carbones activados tras los experimentos de adsorción y fotodegradación.*

% fenol eliminado	Carbones activados				
	Q	FY5	BKK	CV	PC
Adsorción	80	67	75	35	95
Fotodegradación	99	92	97	90	99

Por otro lado, y a partir de los valores de la concentración final de COT en disolución se puede hacer una estimación de la eficiencia del proceso de fotodegradación, evaluando el porcentaje de contaminante que se ha mineralizado (es decir, se ha transformado en CO_2 y H_2O). Para los carbones Q, FY5, BKK y CV se observa una disminución de este parámetro tras la irradiación, siendo de nuevo la diferencia más significativa para éste último. Teniendo en cuenta que ni la capacidad ni la cinética de adsorción de los carbones activados varía en presencia de la luz ultravioleta, este resultado pone de relieve el efecto positivo del carácter ácido de la muestra CV en el proceso de fotodegradación. Resultados similares respecto a la influencia de la química superficial del material de carbono en la eficacia de fotodegradación de materiales híbridos $\text{TiO}_2\text{-C}$ han sido descritos en la literatura [OCAMPO-PÉREZ, 2011]. No obstante, cabe mencionar que en estudios sistemáticos llevados a cabo modificando la composición química de los carbones Q y CV - mediante oxidación por vía húmeda y desfuncionalización térmica selectiva -, no se observó una tendencia clara respecto a la influencia de la química superficial de las muestras y su actividad fotocatalítica (resultados no incluidos en esta tesis doctoral). Por otra parte, para el carbón activado PC, se observa la tendencia contraria, es decir una menor mineralización del contaminante tras el experimento de fotocatalisis.

Si se considera que la reacción fotolítica es la única que tiene lugar en presencia de los adsorbentes carbonosos, la mejora en la eficiencia del proceso de fotodegradación estaría exclusivamente controlada por la velocidad de adsorción en el soporte poroso. Sin embargo, carbones con una cinética de adsorción muy parecida (Q y PC), y con similar textura y química superficial, presentan diferentes comportamientos bajo irradiación UV, tal y como se desprende del análisis de los resultados relativos a la cinética de los procesos en oscuridad y bajo irradiación UV, y especialmente a los valores del COT presente en las disoluciones finales. Además, la caracterización de los materiales tras los correspondientes ensayos revela que, en términos generales, el bloqueo de la porosidad de los mismos es ligeramente inferior tras el proceso de fotocatalisis que tras el de adsorción. Por lo tanto, al cuantificar las especies adsorbidas en el interior de la porosidad del

material y las presentes en disolución, el balance de masas con respecto al fenol inicial revela que una fracción del contaminante está siendo mineralizada. Dado que la fotólisis no da lugar a este fenómeno, el responsable de la formación de CO₂ y H₂O tiene que ser por ende el material de carbono.

Asimismo la distribución temporal de los compuestos aromáticos formados durante la foto-oxidación del fenol varía de unos carbones activados a otros. No obstante, se observa que de modo general el compuesto mayoritariamente detectado es el catecol, confirmando que la presencia de un material de carbono durante el ensayo de fotodegradación modifica la ruta de oxidación del contaminante [TORIMOTO, 1996; ARAÑA, 2003B]. Además, tal y como se ha mencionado anteriormente en el apartado 4.1.2.2, la vía de fotodegradación del fenol a través de la formación preferencial de catecol es menos compleja, y por lo tanto más rápida, que en el caso de la oxidación a través de quinonas, facilitando la mineralización del contaminante [SANTOS, 2002].

Los resultados obtenidos en la primera parte del artículo V dan lugar a las siguientes conclusiones:

- En presencia de determinados carbones activados la velocidad de eliminación de fenol aumenta considerablemente al irradiar con luz UV en comparación con el proceso de adsorción en oscuridad. Además estos materiales conducen a unos valores inferiores del COT de la disolución final tras los ensayos de fotodegradación. Por lo tanto, puede concluirse que algunos tipos de carbones activados presentan actividad fotocatalítica en la degradación de fenol bajo irradiación UV.

- La respuesta fotocatalítica fue más acusada al irradiar la disolución de fenol en presencia del material de carbono hidrofílico CV. No obstante, estudios sistemáticos llevados a cabo modificando la química superficial de diversos carbones, no revelan la existencia de una correlación evidente entre ambas variables.

- En términos generales, la presencia de un material de carbono en el proceso de fotodegradación modifica la ruta de oxidación del fenol a través de la formación preferencial de catecol, favoreciendo de este modo la mineralización del contaminante.

4.2.2. FOTODEGRADACIÓN CON PRE-ADSORCIÓN

Tal como se ha comentado anteriormente, en presencia de un carbón activado, la fotodegradación es un proceso complejo debido a la coexistencia de varios fenómenos: reacción fotolítica, foto-oxidación catalizada y adsorción. Durante la irradiación, la disolución inicial de fenol se convierte en una mezcla multicomponente compleja debido a que la ruta de degradación de fenol genera derivados aromáticos hidroxilados (benzoquinona, catecol, hidroquinona, resorcinol) y ácidos orgánicos de cadena corta (maleico, malónico, etc.) [SANTOS, 2002]. Estos compuestos pueden sufrir nuevas reacciones de fotodescomposición por acción de la luz UV, o competir con el fenol inicial

por los sitios de adsorción de la porosidad del material de carbono usado como fotocatalizador. Por lo tanto, y con el objeto de evaluar la eficiencia de fotodegradación de los materiales de carbono utilizados como catalizadores en el apartado anterior, se diseñaron una serie de experiencias que permiten abordar el comportamiento fotocatalítico de los carbones activados desde un punto de vista diferente. El objetivo perseguido consistió en seguir la reacción de foto-oxidación desde una perspectiva distinta: confinando el contaminante en el interior de la red porosa del material, para a continuación proceder a la irradiación y posterior extracción y análisis del adsorbato. De este modo durante la irradiación de las muestras pre-adsorbidas con fenol, se eliminan tanto la componente de degradación no catalizada (fotólisis) como la cinética de adsorción del contaminante, puesto que la pre-adsorción se lleva a cabo hasta que todo el compuesto desaparece de la fase acuosa al ser retenido en la porosidad de los catalizadores. Teniendo en cuenta esto, la fotodegradación del compuesto pre-adsorbido ha de ocurrir necesariamente en el interior de la porosidad del material de carbono. Estos experimentos de fotodegradación con pre-adsorción, cuya sistemática experimental se describe en el apartado 3.4.2, se llevaron a cabo en la misma configuración (reactor concéntrico) y con la misma fuente de radiación que los realizados anteriormente en disolución.

Para poder comparar la eficiencia de los materiales de carbono como catalizadores en la fotodegradación de fenol con la degradación foto-asistida en ausencia de catalizador, se evaluó el rendimiento cuántico de ambos procesos bajo las mismas condiciones de irradiación (previa determinación del flujo total de fotones incidente mediante actinometría [KUHN, 2004]). El rendimiento cuántico de fotodegradación de un determinado compuesto (ϕ), definido por la IUPAC como el número de moles degradado por mol de fotones absorbidos, se puede determinar mediante la ecuación:

$$\Delta N = \phi \cdot I_A \cdot \Delta t \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

siendo I_A el flujo de fotones absorbido por la muestra, N el número de moles degradados y t el tiempo de irradiación.

El flujo de fotones absorbido por el fenol (I_A) se calcula a partir de la siguiente ecuación [BRASLAVSKY, 2007]:

$$I_A = q_{n,p} \cdot (1 - 10^{-Abs_T}) \cdot \frac{\epsilon_f \cdot C_f \cdot b}{Abs_T} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

donde $q_{n,p}$ es el flujo total de fotones incidente en la disolución, Abs_T es la absorbancia total de la disolución irradiada, C_f la concentración de fenol en la disolución, ϵ_f el coeficiente de extinción molar del fenol, y b el paso óptico.

Es preciso tener en cuenta que al tratarse de sólidos opacos, una fracción importante de la luz es absorbida directamente por los materiales de carbono; este hecho, junto con la fracción de luz

dispersada (*light scattering*) como consecuencia de la presencia de partículas de catalizador suspendidas en el medio de reacción, dificulta en gran medida determinar con exactitud el flujo fotónico incidente sobre las moléculas de fenol retenidas en la porosidad de los materiales de carbono, y por tanto el flujo de fotones absorbido por el fenol (I_A). No obstante, es razonable pensar que, en presencia de los materiales de carbono, dicho flujo fotónico incidente sea inferior al determinado en la reacción fotolítica, donde no hay ni absorción ni dispersión de luz por parte del catalizador. Por otro lado, asumiendo que toda la radiación incidente reaccionase con las moléculas de fenol retenidas en la porosidad (es decir, despreciando la componente de absorción y dispersión del catalizador), se podría estimar un pseudo-rendimiento cuántico (ϕ_{ps}). Este parámetro así calculado proporciona el límite mínimo del valor real del rendimiento cuántico (ϕ) cuando se utilizan materiales de carbono como catalizadores, permitiendo comparar diferentes materiales de carbono entre sí, y con la reacción fotolítica.

Empleando el valor del flujo fotónico incidente total correspondiente a todo el intervalo de emisión de la lámpara ($q_{n,p} = 1,19 \times 10^{-5}$ einstein/s), el rendimiento cuántico obtenido para el fenol en la reacción fotolítica es de 4 mmol/einstein. Este valor es ligeramente superior al publicado por otros autores [PRIMO, 2007], pero dentro del mismo orden de magnitud. Debido a que la fotólisis del fenol ocurre a longitudes de onda menores de 300 nm, es habitual calcular el rendimiento cuántico de este compuesto referido a longitudes de onda $\lambda \leq 254$ nm. Para ello, y teniendo en cuenta el espectro de emisión de la lámpara (apartado 3.5), se cuantificó la fracción de flujo fotónico incidente correspondiente a dicho intervalo; a continuación se obtuvo el rendimiento cuántico del fenol a partir de la pendiente de la representación lineal de la Figura 4.9.

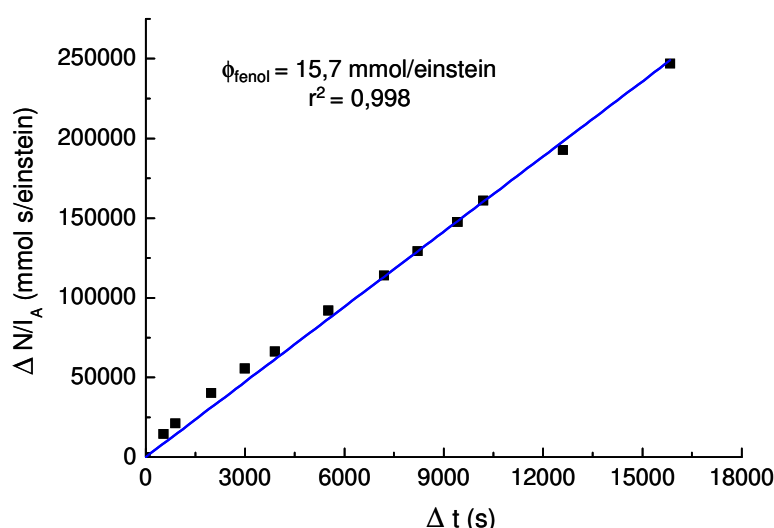


Figura 4.9. Relación lineal para la determinación del rendimiento cuántico del fenol para aquella radiación con $\lambda \leq 254$ nm.

De este modo, el valor del rendimiento cuántico obtenido para la degradación de fenol por irradiación UV a longitudes de onda $\lambda \leq 254$ nm en ausencia de catalizador fue de

15,7 mmol/einstein. Este resultado es muy similar al publicado por otros autores [GIMENO, 2005] ($\phi_{\text{fenol}} = 18 \text{ mmol/einstein}$), [KUSIC, 2006] ($\phi_{\text{fenol}} = 17 \text{ mmol/einstein}$).

El cálculo del pseudo-rendimiento cuántico (ϕ_{ps}) de degradación de fenol para los cinco materiales estudiados revela que cuatro de ellos presentan foto-actividad intrínseca (Figura 4.10). Para los materiales BKK y FY5 se observa que $\phi_{\text{ps}} \sim \phi$, mientras que para los otros dos (Q y CV), el valor del pseudo-rendimiento cuántico es superior al rendimiento del proceso en ausencia de fotocatalizador. No obstante, y teniendo en cuenta, tal y como se ha comentado anteriormente, que el pseudo-rendimiento cuántico aquí calculado correspondería al límite inferior del valor real - puesto que se están despreciando diversos factores que no ocurren en el proceso fotolítico -, es de esperar que el rendimiento cuántico real para estos cuatro fotocatalizadores sea muy superior al correspondiente a la irradiación en ausencia de catalizador. En el caso del carbón PC, tal y como apuntaban los experimentos llevados a cabo en disolución (apartado 4.2.1.2), no se observa respuesta fotocatalítica intrínseca de este material, siendo la cantidad de fenol extraída igual a la incorporada durante la etapa de adsorción, y no detectándose lógicamente intermedio de degradación alguno.

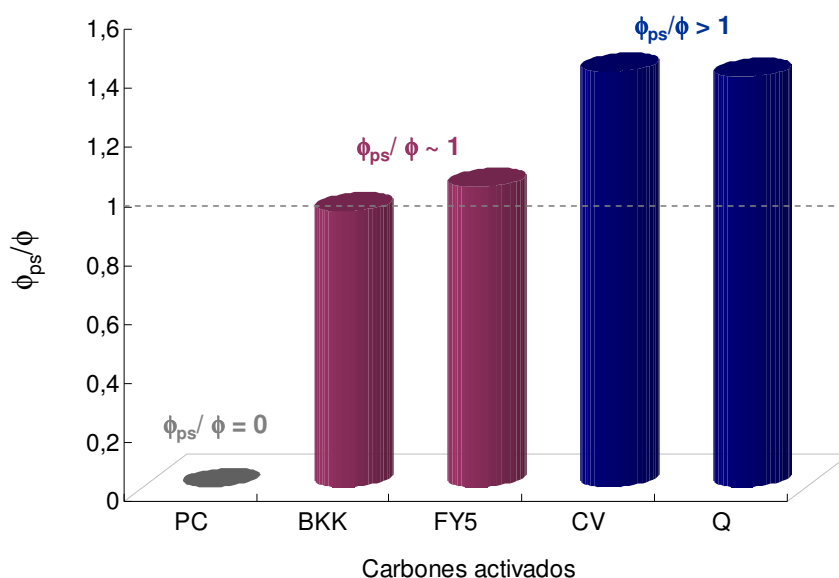


Figura 4.10. Pseudo-rendimiento cuántico (ϕ_{ps}) evaluado para distintos materiales de carbono, normalizado frente a la degradación fotolítica de fenol (ϕ).

Es importante resaltar que con independencia de la naturaleza de los materiales de carbono estudiados, no se detectó ningún compuesto en la fase acuosa durante o tras la irradiación de los carbones pre-adsorbidos, lo que indica que no ocurre lixiviación de fenol ni de ninguno de los intermedios de degradación. Por otro lado, no todos los carbones activados pre-adsorbidos presentaron actividad fotocatalítica (Figura 4.10), lo que demuestra que no se trata de una propiedad intrínseca de los materiales de carbono sino que este comportamiento está relacionado con la estructura y/o composición química de los mismos.

Además, la naturaleza y cantidad de los intermedios de degradación detectados varía en función del material de carbono irradiado, lo que confirma que el mecanismo de foto-oxidación de fenol se modifica en presencia del catalizador carbonoso. Asimismo, incluso cuando el proceso de fotodegradación tiene lugar en el interior de la red porosa del carbón activado y no en disolución, la foto-oxidación de fenol transcurre a través de la formación preferencial de catecol. Por otro lado, para aquellos carbones que conducen a una mayor eliminación de fenol (Q y CV), también se observa que la suma del número de moles de subproductos aromáticos detectados es la más baja, indicando que estos dos materiales no solo favorecen la oxidación del fenol sino también su mineralización. Cabe mencionar que en estos experimentos no fue posible realizar el análisis del COT del extracto puesto que la recuperación de las especies retenidas en el interior del catalizador se lleva a cabo con un disolvente orgánico, por lo que la determinación del grado de mineralización alcanzado en la reacción pasaría por identificar y cuantificar todas y cada una de las especies formadas, utilizando para ello técnicas analíticas cromatográficas y espectrométricas más complejas.

El origen de este comportamiento fotoquímico o su relación con las propiedades de los materiales de carbono parece no seguir una determinada tendencia con las propiedades del fotocatalizador. Por ejemplo, se han analizado materiales de carbono de naturaleza hidrofóbica (Q) e hidrofílica (CV), mostrando en ambos casos una elevada actividad para la fotodegradación de fenol en fase acuosa. Tal y como se mencionó en la sección 4.2.1.2, se modificó la química superficial de los carbones Q y CV con el objetivo de observar una tendencia en su eficiencia de fotodegradación con respecto a su naturaleza ácida/básica. Por un lado, tras la oxidación del carbón Q se obtiene un descenso (23 %) en el valor del pseudo-rendimiento cuántico, observándose una leve recuperación de este parámetro al eliminar parcialmente los grupos oxigenados previamente incorporados. Sin embargo, cuando el carbón CV se sometió a un tratamiento de desfuncionalización a 850°C en atmósfera de nitrógeno, su actividad fotocatalítica disminuyó hasta equipararse a la del carbón FY5. En resumen, mientras que para el carbón Q la presencia de grupos ácidos parece inhibir su comportamiento fotocatalítico, en el caso del carbón CV se observa justo la tendencia opuesta. Por lo tanto, aún no se puede establecer una correlación de aplicación general entre ambas variables.

Si bien aún es necesario profundizar en estos aspectos para comprender el proceso de foto-oxidación de un determinado compuesto utilizando materiales de carbono como catalizadores, el mecanismo más plausible parece estar relacionado con la generación de portadores de carga durante la exposición del material de carbono a la radiación UV. La explicación que aquí se propone a este comportamiento fotocatalítico es que bajo iluminación con luz ultravioleta, una fracción del flujo de fotones incidente provocaría la generación de portadores de carga, los cuales podrían difundir a través de las capas grafénicas del material de carbono; esta migración de los electrones fotogenerados minimizaría su recombinación favoreciendo la transferencia a las moléculas que se encuentren adsorbidas (contaminante, agua). Los portadores de carga fotogenerados tendrían

suficiente potencial redox para generar especies altamente reactivas ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$) y/o oxidar directamente al contaminante. De hecho, la formación de radicales hidroxilo durante la irradiación de algunos de los carbones activados aquí estudiados se ha confirmado posteriormente mediante la técnica de espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) [VELASCO, 2012]. Para ello las muestras fueron irradiadas en agua en presencia de DMPO, que actúa como trampa de estos radicales permitiendo su identificación y cuantificación. Teniendo en cuenta que el potencial redox de los radicales hidroxilo (+ 2,80 V frente al ENH) es suficientemente elevado como para propiciar la oxidación directa del fenol, y que la formación de dichas especies constituye la base de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), este hallazgo implica que es necesario reconsiderar los fenómenos involucrados en la respuesta fotocatalítica cooperativa que se produce al inmovilizar un semiconductor sobre un material de carbono.

Los resultados obtenidos por RPE muestran que la interacción de los carbones Q, FY5 y BKK con la luz ultravioleta da lugar a la formación de especies $\bullet\text{OH}$, sugiriendo que el mecanismo dominante de fotodegradación del fenol en presencia de estos materiales es la oxidación radicalaria. En el caso del carbón CV, y a pesar de su elevada actividad fotocatalítica, no ha sido posible la detección de estas especies por esta técnica. Este resultado indica que bien los grupos superficiales de este carbón activado están interfiriendo de algún modo en la medida de $\bullet\text{OH}$, o bien el mecanismo de foto-oxidación de fenol transcurre a través de otros fenómenos. Por último, para la muestra PC no se detectó la formación de radicales hidroxilo, siendo este resultado coherente con la nula capacidad foto-oxidativa de fenol que presenta este material.

Es preciso aclarar que aunque no fue posible la confirmación de la formación de radicales superóxido ($\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$) durante la irradiación de estas muestras, no se descarta su participación en el proceso debido a varias razones. En primer lugar, el radical superóxido es tremendamente inestable en medio acuoso, lo que dificulta su determinación incluso utilizando trampas de espín. Además debe tenerse en cuenta que la constante cinética de la reacción entre el DMPO y los radicales superóxido e hidroxilo es varios órdenes de magnitud mayor para este último (resultando, por lo tanto, más fácilmente detectable) [FINKELSTEIN, 1980]. Por otro lado, experimentos realizados en ausencia de oxígeno mostraron que los rendimientos de fotodegradación disminuyeron considerablemente, lo que indica que la generación de $\bullet\text{O}_2^-$ durante el proceso de fotocatalisis en presencia de estos carbones activados es altamente probable.

El planteamiento de estos experimentos de fotocatalisis permite obtener las siguientes conclusiones:

- La irradiación de fenol pre-adsorbido en los soportes carbonosos (en ausencia de semiconductor alguno) y la posterior extracción de los productos de reacción demuestran que la fotodegradación ocurre en el interior de algunos carbones activados.

▪ Para algunos carbones activados se obtienen pseudo-rendimientos cuánticos superiores al determinado para la fotólisis.

▪ Estos resultados sugieren la existencia de interacciones entre la superficie del material de carbono y los fotones, dando lugar a la formación de portadores de carga que se propagarían a través de las capas grafénicas del carbón, alcanzando y degradando las moléculas de fenol pre-adsorbidas en la red porosa del carbón activado.

▪ Especialmente relevante es la confirmación por la técnica de RPE de la capacidad de algunos de los materiales de carbono estudiados de generar radicales hidroxilo al ser irradiados con luz UV en medio acuoso.

4.2.2.1. ESTUDIO DE LA MATRIZ CARBONOSA

Con el propósito de profundizar en el origen del comportamiento fotocatalítico exhibido por el carbón activado más ampliamente utilizado en el desarrollo de esta tesis doctoral (Q), y teniendo en cuenta su alto contenido en cenizas, fue sometido a un tratamiento de desmineralización (apartado 3.1.1) obteniéndose la muestra QD. Los experimentos de fotodegradación, previa adsorción de fenol en los carbones, permitirán por un lado determinar si tiene lugar la foto-oxidación del fenol en el interior de la muestra QD, y en ese caso, evaluar la contribución tanto de la materia mineral como de la matriz carbonosa a su respuesta fotoquímica (artículo VI).

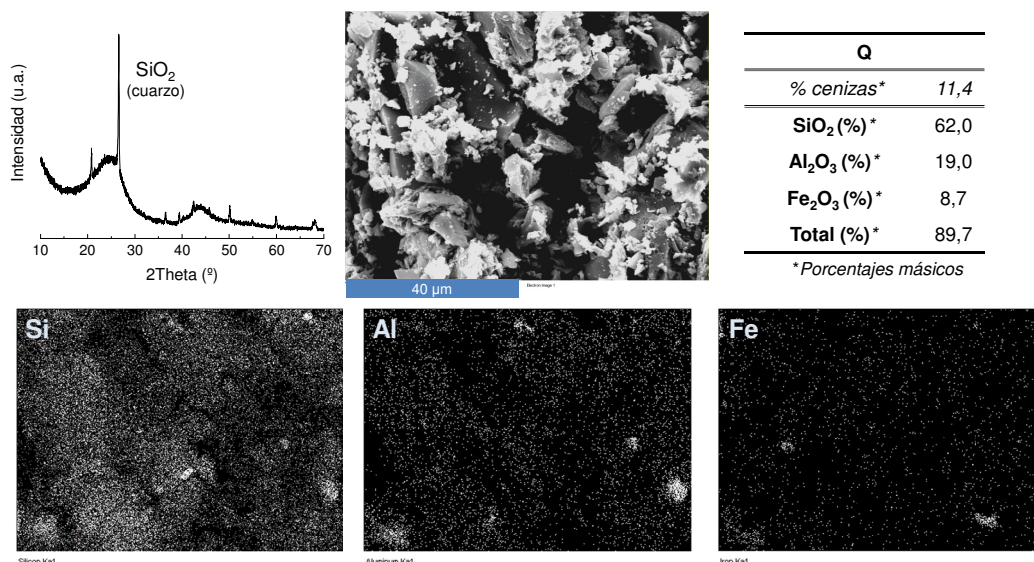


Figura 4.11. Análisis de la composición de las cenizas del carbón activado Q por difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica. Las imágenes muestran la dispersión de los elementos inorgánicos mayoritarios de las cenizas sobre la matriz carbonosa.

En primer lugar se llevó a cabo un análisis de las cenizas presentes en el carbón activado Q (Figura 4.11), siendo el componente mayoritario de las mismas sílice (62 %). No obstante, éstas también contienen proporciones considerables de hierro y aluminio, constituyendo estos 3 elementos

casi el 90 % de la composición de la materia mineral presente en la muestra Q. Cabe aclarar que si bien aquí se muestran los resultados en forma de óxidos, el hierro y el aluminio podrían encontrarse también en forma de sales metálicas. El contenido en SiO₂ en fase cuarzo en las cenizas se confirma además con la presencia de un pico a 26,6° en el difractograma de rayos X de la muestra Q (Figura 4.11).

Por otra parte, tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.2, la eliminación de la materia inorgánica prácticamente no altera la textura del carbón activado original. La desmineralización conduce a un ligero aumento de la superficie específica BET (ca. 4 %). Respecto al volumen de poros, se observa un pequeño incremento de la microporosidad en el carbón desmineralizado, a expensas de un descenso porcentual análogo en el volumen de mesoporos.

Tabla 4.2. *Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C y de CO₂ a 0°C de los carbones activados Q y QD.*

	S_{BET} (m ² /g)	V_{TOTAL} (cm ³ /g) [p/p ₀ < 0,99]	DFT		DR W ₀ N ₂ (cm ³ /g)	DR W ₀ CO ₂ (cm ³ /g)
			$V_{microporos}$ (cm ³ /g)	$V_{mesoporos}$ (cm ³ /g)		
Q	1033	0,519	0,316	0,089	0,488	0,223
QD	1080	0,529	0,334	0,081	0,520	0,251

Debido a que estos experimentos se llevaron a cabo en una configuración en carrusel y con una fuente de radiación diferente a los del artículo V, fue necesario llevar a cabo de nuevo la determinación del valor del rendimiento cuántico para el fenol en el experimento de fotólisis. Para ello, en primer lugar, se determinó el flujo fotónico incidente en cada uno de las muestras dispuestas de forma fija alrededor de la lámpara. En este caso el valor obtenido para el rendimiento cuántico del fenol fue de 12 mmol/einstein, que está en concordancia con valores encontrados en la bibliografía [RODRÍGUEZ, 2002] ($\phi_{fenol} = 11,2 \pm 2$ mmol/einstein).

Una vez realizados los experimentos de fotodegradación se observa que una fracción del fenol retenido en el interior del carbón desmineralizado se degrada al ser irradiado este con luz UV, si bien el rendimiento de fotodegradación es inferior al del carbón activado original Q. Esto pone de manifiesto la influencia de las cenizas en la actividad catalítica presentada por este carbón. No obstante, el carbón desmineralizado aún conduce a valores de fotodegradación mayores que la fotólisis. De este resultado se puede deducir que la matriz carbonosa del carbón activado también es responsable en cierta medida de su actividad fotocatalítica.

Por otra parte, es preciso resaltar que en el interior de los carbones activados el número de moles de fenol degradados por unidad de tiempo es más elevado a tiempos cortos de reacción,

tendiendo posteriormente la velocidad de foto-oxidación a un valor constante. Este resultado indica que una vez que la radiación llega a la superficie del carbón activado, la reacción fotocatalítica es prácticamente instantánea. Debido a esto, el confinamiento del contaminante en el interior de la red porosa del material de carbono en estos experimentos juega un papel importante a la hora de aumentar la eficiencia fotocatalítica del proceso, puesto que se aumenta la probabilidad de que las especies fotogeneradas entren en contacto con las moléculas a degradar. Al contrario que los carbones activados, la velocidad de la degradación fotocatalítica sigue una tendencia lineal con el tiempo de irradiación, alcanzándose tasas de eliminación de fenol menores incluso que para el carbón desmineralizado. Además, la naturaleza de los intermedios de degradación de fenol detectados es prácticamente idéntica para ambos carbones activados, siendo el catecol el subproducto detectado mayoritariamente. Por el contrario, la concentración de quinonas y catecol detectada en la fotólisis es bastante similar, por lo que no se observa una vía preferente de oxidación del fenol.

Considerando que el carbón de partida da lugar a una mayor conversión de fenol por unidad de tiempo, el hecho de que se observe un número similar de moles de subproductos aromáticos sugiere que el grado de mineralización alcanzado es también más elevado para este material. Por lo tanto, la materia inorgánica presente en la muestra Q no solo favorece la oxidación del fenol, sino también la de sus productos aromáticos intermedios. En lo que respecta a la fotólisis, el análisis cuantitativo de los subproductos formados indica que apenas se produce mineralización del contaminante, puesto que el cociente entre el número de moles de fenol degradados y el de compuestos aromáticos generados tiene un valor cercano a la unidad para todos los tiempos.

En lo relativo a la formación de radicales hidroxilo, la señal de resonancia paramagnética obtenida para el carbón Q presenta una forma e intensidad prácticamente idéntica que la medida para el fotocatalizador de referencia P25 (Figura 4.12). De hecho los valores obtenidos mediante la cuantificación de la especie DMPO-OH formada en presencia del carbón activado Q y el P25 son muy similares: 0,29 y 0,24 μM respectivamente, siendo este último valor consistente con investigaciones previas en este campo [MROWETZ, 2005]. Sin embargo, y dado el carácter poroso de la muestra Q, es presumible que la concentración real de los radicales formados al irradiar este material sea más elevada que en el caso del óxido de titanio comercial (no poroso). Estos resultados ponen de manifiesto la capacidad de este material para formar radicales hidroxilo cuando es irradiado en un medio acuoso. En el caso de la muestra QD la señal obtenida presenta una intensidad 2,7 veces inferior a la del carbón original (Figura 4.12). Es significativo destacar que este valor concuerda con la relación obtenida entre los moles de fenol degradados con el carbón activado antes y después del proceso de desmineralización. De esta forma, se ratifica que esta matriz carbonosa pura (en ausencia de impurezas de carácter inorgánico) da lugar a la formación de radicales hidroxilo, principales responsables de la oxidación de compuestos aromáticos en disolución, confirmando así su comportamiento fotocatalítico.

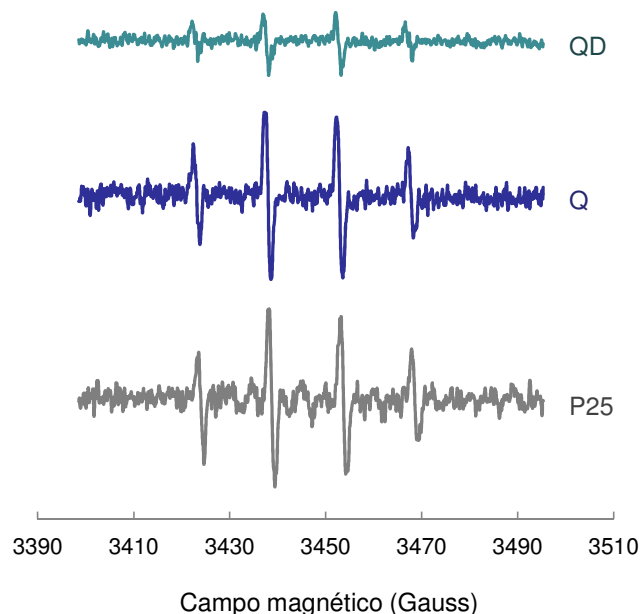


Figura 4.12. Espectros de RPE del óxido de titanio comercial (P25) y del carbón activado original (Q) y tras su desmineralización (QD).

Si bien la segunda parte de los resultados de esta Tesis Doctoral se centra en la investigación llevada a cabo con carbones activados, es interesante anticipar que en los estudios que se están realizando actualmente en nuestro grupo de investigación, se ha comprobado la formación de especies radicalarias con un alto poder oxidante al irradiar materiales de carbono de origen diverso. Por el momento, ha sido objeto de estudio un amplio abanico de materiales de carbono, algunos de los cuales han mostrado su habilidad para generar radicales hidroxilo por irradiación UV. Entre los resultados más relevantes obtenidos hasta la fecha, cabe mencionar aquellos en los que se han examinado diferentes procedimientos de síntesis partiendo de diversos precursores de carbono (carbonización hidrotermal de polisacáridos, técnica de nanomoldeo a partir de sílices mesoestructuradas...), así como tratamientos post-síntesis para realizar modificaciones estructurales o texturales (grafitización, sobreactivación...).

Las conclusiones más importantes que se extraen de este último trabajo son las siguientes:

- Tras la desmineralización del carbón activado, se observó un descenso en la velocidad y eficiencia de degradación del fenol pre-adsorbido, poniendo de manifiesto la influencia de las cenizas en el comportamiento fotocatalítico exhibido por el material de partida. No obstante, el carbón desmineralizado aún conserva cierta actividad para la foto-oxidación de fenol por irradiación UV.

- Respecto a la formación de compuestos de degradación se observó que la materia mineral del carbón activado no solo favorece la oxidación del fenol, sino también la de los productos aromáticos intermedios.

▪ Especialmente relevante es la confirmación por la técnica RPE de la capacidad de ciertos materiales de carbono de generar radicales hidroxilo al ser irradiados en un medio acuoso. Si bien las impurezas de tipo inorgánico presentes en el material Q contribuyen en gran medida a dicho fenómeno, se ha confirmado que una matriz carbonosa pura también es capaz de generar estas especies.

▪ La formación de radicales con un alto poder oxidante en la superficie del material de carbono en presencia de luz UV debe ser tenida en cuenta a la hora de explicar el efecto sinérgico observado en la fotodegradación de ciertos contaminantes al inmovilizar un semiconductor sobre un material carbonoso.

ARTÍCULO V

CARBON 50 (2012) 249–258

Available at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

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

Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation

Leticia F. Velasco ^{a,b}, Isabel M. Fonseca ^b, José B. Parra ^a, Joao C. Lima ^b, Conchi O. Ania ^{a,*}

^a Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

^b REQUIMTE/CQFB, Dpt. Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Lisboa, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2011

Accepted 21 August 2011

Available online 26 August 2011

ABSTRACT

A series of activated carbons were used to investigate the photochemical behaviour of carbons under UV light as catalysts in the photo-oxidation of phenol in the absence of semiconductor additives. Conventional photocatalytic tests showed an improved photo-oxidation in the presence of activated carbons, beyond the so-called synergistic effect reported in the literature for carbon/titania composites. A novel approach based on UV irradiation of carbons pre-loaded with phenol was used to demonstrate the anomalous photochemical response of carbon materials towards phenol degradation. Analysis of the catalytic reaction from a different standpoint (inside the carbonaceous matrix) demonstrated the catalytic activity of certain carbon materials for phenol photodegradation, without considering photolytic breakdown and adsorption kinetics. The pseudo photochemical quantum yield of several activated carbons was higher than that of photolysis under the same conditions; the nature of the degradation intermediates was also modified in the presence of the carbon materials. Moreover, the degradation of the adsorbed fraction retained inside the pore structure of the carbons has been demonstrated. Our results suggest the occurrence of carbon–photon interactions which could be propagated through the graphene sheets of the materials, and could reach the adsorbed molecules inside the pores.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The development of advanced oxidation processes for wastewater remediation has received much attention in the last years; particularly extensive research is being carried out on the synthesis of more efficient photocatalysts to promote the degradation of recalcitrant pollutants (and ideally the complete mineralization). Among the catalysts, titanium oxide – a direct wide-band gap semiconductor (i.e., 3.20 eV) – has been extensively studied since it is non-toxic, photostable, cheap and very efficient under ultraviolet light (UV) [1–3]. The synthesis of porous titania, or its immobilization on porous supports has received much attention recently, because of the limitations of titania powders related to their recovery that

prevent the large scale implementation in the wastewater remediation arena [4–8]. In this regard, extensive work has been carried out on the improved photocatalytic activity of semiconductors immobilized on carbon supports, carbon-coated titania or carbon doped titania [9–12].

Carbons are strong light absorbing materials, despite which they have been successfully used as support of photoactive species [13–16]. Although it is hard to understand how light could penetrate the carbon particles to reach the immobilized photocatalyst, carbon–titania composites have shown quite high efficiencies for the photodegradation of a variety of pollutants [17–19]. For instance, the presence of activated carbons and carbon nanotubes seems to change the photocatalytic activity of TiO₂ towards the degradation of organic pollutants

* Corresponding author: Fax: +34 985 297662.

E-mail address: conchi.ania@incar.csic.es (C.O. Ania).

0008-6223/\$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.carbon.2011.08.042

beyond the so-called “synergistic” effect (i.e., improved photo-degradation rates) [13–16].

In this regard, we have recently reported the anomalous response of an activated carbon towards phenol degradation in aqueous medium [20]. Direct UV irradiation of the solution in the presence of the carbon material and the absence of any other photoactive species showed that beyond phenol degradation by photolysis, the carbon material improved the photo-oxidation rate of phenol, compared to bare or immobilized titania. The results suggested the occurrence of interactions between UV light and carbon particles.

To discriminate whether this behaviour is a singular characteristic of that particular activated carbon or rather an intrinsic property of certain carbon materials, we have explored the behaviour of several porous activated carbons obtained from different precursors and exhibiting varied porosity and composition when exposed to UV irradiation. The aim of this work is to unambiguously demonstrate that under UV irradiation, carbon materials are capable of promoting the degradation of organic pollutants in aqueous medium (in the absence of semiconductor additives).

2. Experimental

2.1. Materials

A series of porous activated carbons from different origins were selected for this study. The main physicochemical properties are compiled in Table 1. Briefly they are as follows: Q (bituminous coal, steam activation), PC (plastic waste derived, CO₂ activation), CV (wood-based, H₃PO₄ activation), FY5 (Calgon, bituminous coal based, steam activation) and BKK (bituminous coal, physical activation). The procedure for the preparation of PC has been described elsewhere [21].

2.2. Photolysis and photodegradation experiments

Dark adsorption and phenol photolysis and photodegradation experiments were performed under the same experimental conditions, by means of kinetics studies from batch experiments at room temperature. Briefly, for adsorption in dark

conditions about 1 g L⁻¹ of adsorbent was placed in dark glass flasks containing 400 mL of phenol solution (in distilled non buffered water) of initial concentration 100 mg L⁻¹. The suspensions were vigorously stirred (600 rpm) and small aliquots of the solution (~1.5 mL) were taken out at predetermined time intervals and analysed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18 column 125 mm × 4 mm), using methanol–water mixture (5:95) as mobile phase, using a photodiode array detector. The samples were previously filtered using regenerated cellulose filter having mean pore size of 0.45 μm.

Photodegradation experiments were carried out in a photo-reactor of 400 mL capacity. The UV irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (125 W), vertically suspended in a cylindrical, double-walled quartz jacket cooled by flowing water, immersed in the solution. The water cell was used to control the temperature during the experiments, preventing any overheating of the suspension due to the irradiation. At regular intervals, aliquots of the solution were extracted and analysed. The corresponding extract yield for each pure compound was evaluated. The photolysis (non-catalysed degradation reaction) of phenol was performed through the irradiation of an aqueous solution of phenol in the absence of catalyst. All the experiments were done in triplicate and demonstrated to be reproducible; reported data representing the average values.

Prior to the experiments the photon flux arriving at the solution was measured through ferrioxalate actinometry [22]. The photochemical quantum yield of phenol photolysis (ϕ) – defined by IUPAC as the ratio between the number of mol reacted, ΔN , per mole of photons absorbed ($I_A \Delta t$) – was evaluated from the slope of the relation between the mol of pollutant degraded vs the irradiation time with the equation [23]:

$$\Delta N = \phi I_A \Delta t$$

where I_A is the photon flux absorbed by the sample, evaluated from the product of the incident photon flux I_0 , determined by actinometry, and the integrated absorption fraction F_S over the wavelength range used in the experiment. The photochemical quantum yield was evaluated in solution from the slope of the plot of the number of mol of degraded phenol per incident photon flux vs the irradiation time.

Table 1 – Main physicochemical characteristics of the selected activated carbons obtained from gas adsorption and elemental analysis.

	Q	CV	FY5	BKK	PC
S_{BET} (m ² g ⁻¹)	1033	1280	799	961	1357
V_{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹) ^a	0.519	1.057	0.346	0.566	0.601
$V_{\text{MICROPORES}}$ (cm ³ g ⁻¹) ^b	0.316	0.314	0.256	0.292	0.453
$V_{\text{MESOPORES}}$ (cm ³ g ⁻¹) ^b	0.089	0.517	0.027	0.058	0.044
Wo, CO ₂ (DR) (cm ³ g ⁻¹) ^c	0.185	0.146	0.265	0.220	0.268
C (wt.%) ^d	96.6	87.1	96.2	94.0	99.2
H (wt.%) ^d	0.6	2.8	0.8	0.3	0.3
N (wt.%) ^d	0.7	0.3	0.3	0.8	0
O (wt.%) ^d	2.1	9.8	2.7	4.7	0.6
pH _{PZC}	8.9	2.2	9.0	8.5	10.9

^a Evaluated at p/p_0 0.99.

^b Evaluated from DFT method applied to N₂ adsorption data.

^c Evaluated from DR method applied to CO₂ adsorption data.

^d DAF basis.

2.3. Photodegradation experiments on pre-loaded samples

Carbon samples were loaded by putting in contact an adequate amount of the activated carbon with a diluted phenol solution (40 mg L^{-1}), until all the phenol is adsorbed (no phenol was detected in solution). Subsequently the samples were irradiated for 20 min using the photo-reactor described above. After irradiation, the carbon samples were extracted with ethanol and both the alcoholic extracts and the remaining aqueous solution were analysed by HPLC. The corresponding extract yield for each pure compound was evaluated.

2.4. Characterization of the carbon catalysts

The nanotexture of the activated carbons was characterized by N_2 (ASAP 2010, Micromeritics) adsorption isotherms at -196°C . Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10^{-3} torr) at 120°C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , total pore volume, V_T , and pore size distribution using the density functional theory (DFT) assuming a slit-shape pore geometry. Additionally, the distribution of pores smaller than 0.7 nm (narrow micropores) was assessed from CO_2 adsorption isotherms at 0°C (Tristar 3000, Micromeritics) using the DR formulism. The activated carbons were further characterized by elemental analysis (LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers).

A custom made device for TPD-MS was also used to evaluate the surface chemistry of the activated carbons. The samples were heated in a silica fused reactor up to 900°C at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The analysis was done under high vacuum conditions (below 10^{-5} mbar) and the gas phase was continuously monitored by a mass spectrometer. The amount of CO and CO_2 evolved during the TPD experiments were quantified.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the activated carbons

A detailed characterization of the porosity and surface chemistry of the selected activated carbons is shown in Table 1 and Figs. 1 and 2. The analysis of the data obtained from the gas adsorption isotherms indicates that all carbons, with the exception of CV, show type I isotherms according to the IUPAC classification [24], characteristic of microporous materials. For CV, the N_2 adsorption isotherm shows a hybrid I/IV character, with a broad knee at low relative pressures and a marked hysteresis loop (type H4) above 0.5. These features indicate that along with a microporous structure comprised of wide micropores, this sample exhibits a well developed mesoporosity. This was confirmed by the pore volumes obtained by the DFT method (Table 1).

Regarding surface chemistry, the studied activated carbons present varied hydrophobic/hydrophilic nature as shown by data compiled in Table 1. For instance, large amounts of CO and CO_2 -releasing functionalities were obtained for carbons CV, BKK and FY5, assigned to carboxylic acids and anhydrides (decomposing as CO_2 below 500°C),

lactones, phenols and carbonyl/quinone-type groups (decomposing as CO and CO_2 above 600°C) [25].

The large amount of gases (both CO and CO_2) released for CV carbon is in good agreement with the acidic nature of this carbon (Table 1) shown by its pH_{PZC} . In contrast, the low density of surface functional groups for Q and PC carbons confirmed their high hydrophobic character. The CO_2 profiles of carbon BKK show two sharp and narrow peaks between 400 and 600°C , which should be attributed to the decomposition of inorganic compounds present in the mineral matter (ca. ash content 3.5 wt.%) rather than to oxygen-containing functional groups [26].

3.2. Phenol photodegradation in classical systems

Given the porous nature of the investigated carbons, the amount of phenol (and its degradation intermediates) retained in the porous network of the carbons cannot be neglected. Consequently, the experiments were also carried out in the absence of UV irradiation (dark conditions) to differentiate between the adsorptive process and photo-oxidation under UV light (where both adsorption and degradation occur simultaneously). The performance of the studied carbons evaluated by kinetic measurements is shown in Fig. 3. Data corresponding to phenol photolysis (non-catalysed reaction) due to phenol degradation by direct UV irradiation of the solution has also been included for comparison reasons.

First of all, it has to be mentioned that phenol degradation was not observed in the absence of UV irradiation: neither in solution nor in the presence of carbon. Thus, the decay in phenol concentration during experiments labeled as dark conditions is exclusively due to the retention on the porosity of the catalysts. This was further confirmed by the HPLC analysis of the species in solution and also the compounds retained in the carbons porosity – previous extraction of the adsorbed phase in ethanol. Moreover the mass balance between both phases after the adsorption experiments matched completely. This is, phenol was the only compound detected in dark conditions.

The amount of phenol adsorbed during the dark experiments was strongly dependent on the physicochemical characteristics of the carbon materials. This was in good agreement with expectations based on the general knowledge about the adsorption mechanisms of phenol on activated carbons with varied chemical and porous features [27–29]. For instance, the largest amount adsorbed (after 6 h) corresponded to carbons Q and PC which displayed high micropore volumes and hydrophobic character (Table 1), whereas the low uptake obtained for sample CV despite its high surface area and porous features accounts for its acidic nature [29].

In the case of photolysis, phenol degraded is due to direct interaction with UV light [30], being catechol (CAT), hydroquinone (HY) and benzoquinone (BZ) the main degradation intermediates detected (Fig. 4). Along with the aromatic sub-products shown in Fig. 4, short alkyl-chain organic acids (including formic acid and maleic acid among most representatives) were also detected in the solution (ca. 80%). However, the analysis of the Total Organic Carbon (TOC) content rendered 73.5 mg C/L after UV irradiation for the photolysis (Table 2), indicating that under these conditions (i.e., lamp character-

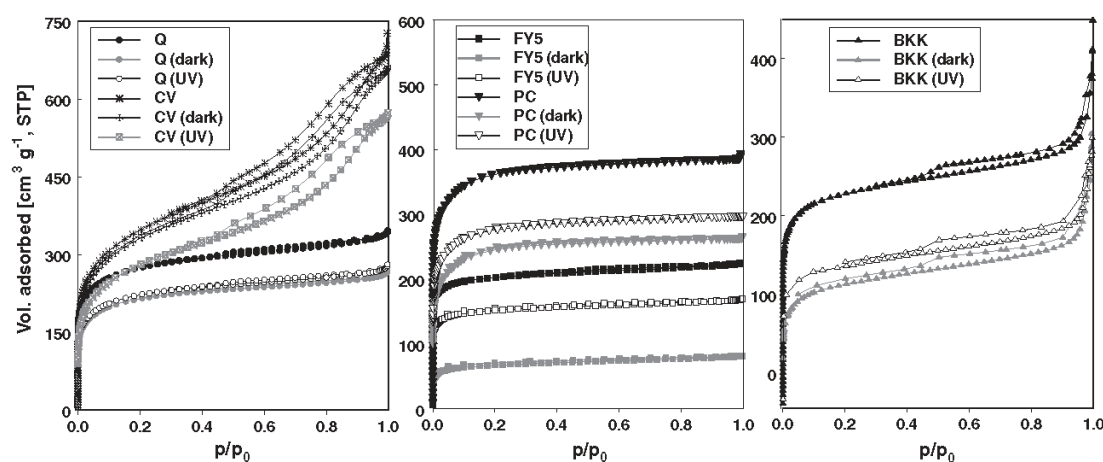


Fig. 1 – N_2 adsorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ of the as-received carbon materials, and after phenol removal under dark conditions (dark series) and UV irradiation (UV series).

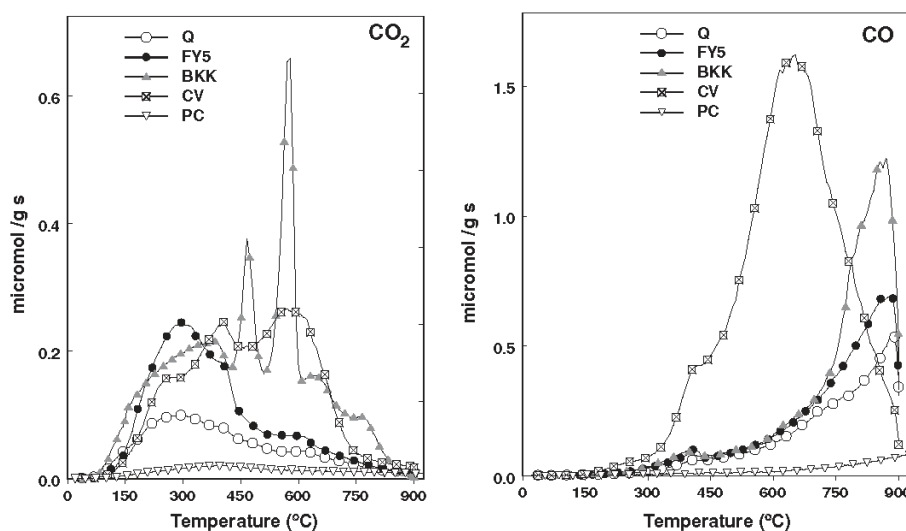


Fig. 2 – CO and CO_2 profiles of the investigated carbons evaluated by TPD-MS.

istics, phenol initial concentration, solution pH) conversion of phenol into $CO_2 + H_2O$ (mineralization) accounted for only 3% by direct UV irradiation of the solution.

It has to be considered that photolysis is measured in a catalyst-free solution, for which dispersion of the UV light by interaction with suspended solids (catalysts particles) is not expected. Thus, the incident light is only utilized on the direct breakdown of the pollutant. The photochemical quantum yield for phenol degradation (ϕ) in the photolytic reaction – determined from the plot of the number of mol of degraded phenol per incident photon flux vs the irradiation time – yielded $\phi = 16\text{ mmol/Einstein}$, which matches with values reported in the literature for this aromatic compound using different UV sources and solution conditions [31–33].

In the presence of the activated carbons, the photocatalytic degradation becomes more complex as physical adsorp-

tion and photo-oxidation coexist. Under these conditions, estimation of the photochemical efficiency is a hard task due to the difficulties associated to the evaluation of the accurate incident photon flux (due to the fraction of light absorbed by the carbon and light scattering by the catalyst particles suspended in solution). Anyhow it seems reasonable to consider that this would certainly be much lower than that in the photolytic reaction (where neither light scattering nor catalyst absorption occurs). At the same time, UV light is *a priori* not expected to interact with the adsorbed molecules retained on the porosity of the carbons, and so degradation of the adsorbed fraction would not be expected (either for phenol or any of its degradation intermediates). Thus, the concentration of phenol molecules in solution is expected to decrease due to adsorption (the adsorbed fraction increasing with time) and photolysis.

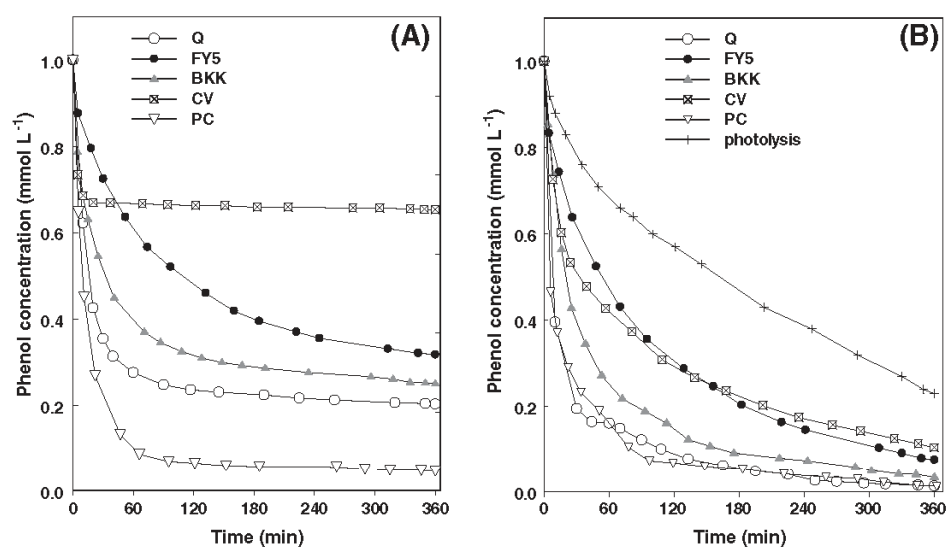


Fig. 3 – Phenol concentration decay curves on the investigated photocatalysts after dark adsorption (A) and UV irradiation (B).

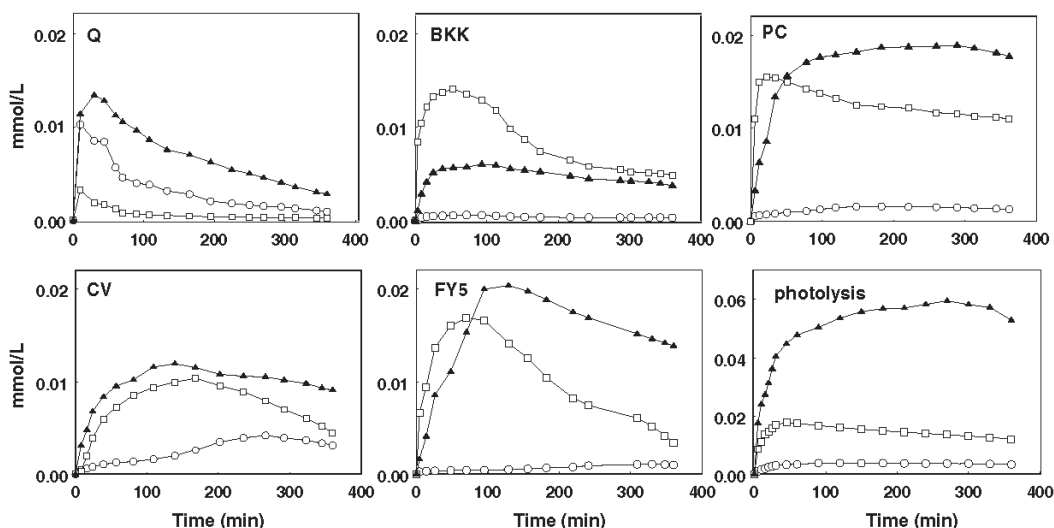


Fig. 4 – Evolution of the concentration of phenol degradation intermediates upon UV irradiation of the different investigated photocatalysts. BZ (squares), HY (circles) and CAT (triangles).

Table 2 – TOC values (mg C/L) in solution after 6 h (initial TOC values were 76 mg C/L in all the cases) and relative abundance of aromatic and short alkyl chain organic acid intermediates detected in solution (%).

		Photolysis	Q	CV	FY5	BKK	PC
TOC values (mg C/L)	UV light	73.5	10.2	21.8	22.3	17	15.8
	Dark conditions	–	15.7	48.9	24	18.7	3.5
Relative abundance (%)	Aromatics	24	12	39	30	18	19
	Organic acids	76	88	61	70	82	81

The rate of phenol disappearance when the activated carbons are used as photocatalysts is shown in Fig. 3, compared to the adsorption rate in dark conditions. For all the activated

carbons the initial rate of phenol adsorption is very fast and most of the amount adsorbed is accomplished within the first 60 min. Upon UV irradiation the overall rate of phenol disap-

pearance increased remarkably for all the carbons, which was somehow expected due to the simultaneity of the adsorption and photo-oxidation processes. This trend was more evident at the initial stage of the reaction (short times), and particularly more evident for carbon CV where the phenol removal increased from 35% in dark conditions (adsorption) to 90% under UV light. This observation was rather surprising since carbon CV has an acidic nature, and thus the retention of phenol (and its degradation intermediates) is not favoured [27,28]. To identify if the behaviour of this acidic carbon was linked to any likely modification in its surface chemistry induced by the UV irradiation, a blank experiment was carried out in the absence of phenol (UV irradiation of the activated carbon in water). An exhaustive characterization (gas adsorption, thermal and elemental analysis) revealed that neither the textural nor the physicochemical properties of CV carbon were modified upon UV irradiation in the blank experiments (the same result was obtained for all the studied carbons). Thus the improved removal rate under UV light might be attributed to the acidic nature of CV carbon. In the case of carbon FY5, the kinetics of phenol disappearance (photo-oxidation + adsorption) under UV light proceeded slowly. This trend was also observed for the dark experiments, and thus could be explained by the narrow distribution of micropore sizes of this sample (according to the N_2 adsorption data).

After 6 h of irradiation, phenol was almost completely removed from the solution although some other intermediates were visible in the solution in detectable quantities (below 0.5 mmol L^{-1}). The evolution of the intermediates concentration in the solution with the irradiation time is shown in Fig. 4, while the TOC values measured after 6 h are compiled in Table 2. The solution TOC values decreased after 6 h irradiation with the exception of carbon PC, whose value was about 5 times larger than the corresponding value obtained at dark conditions (where only adsorption occurs).

Speciation of the intermediates found in the solution indicated the predominance of organic acids (Table 2). What is more interestingly inferred is that the relative abundance of the degradation intermediates detected in solution was not the same for all the carbons (Fig. 4) and seemed to be related to their physicochemical features. Outstanding differences were also noticeable compared to photolysis. For instance, the amount of HY at short times for carbon Q largely exceeded that of photolysis. These results suggest that the activated carbons must play a role in the photo-oxidation reaction. The modification of phenol photodegradation pathway has already been postulated when the carbon is used as support of a semiconductor (typically TiO_2) [15,16].

It is interesting to point out the differences concerning the nature of the photodegradation intermediates observed for Q, PC and FY5 carbons; in spite these materials display a rather similar basic nature (see pH_{PZC} in Table 1), small amounts of BZ were obtained even from the early stages of the photocatalytic reaction when Q is used as catalyst, as opposed to carbons FY5 and PC. The opposite trend was obtained for HY with these three carbons. The concentration of BZ decreases gradually with time, whereas for CAT and HY this trend was not observed. In the former the concentration rather stabilized at large times (with the exception of carbon Q), where for the latter, there is an increase after 3 h of irradiation in

the case of carbons CV, FY5 and PC. At converse for the acidic carbon CV, the amount of HY detected in solution increased after 2–3 h of irradiation, showing a concentration peak at about 240 min). This is surprising bearing in mind that, due to the porous nature of the activated carbons, these intermediates are expected to adsorb in the carbon porosity and thus the amount detected in solution should be larger for photolysis. In all cases, the high concentrations found for CAT (dominant for all the carbons but BKK) anticipate the preferential photo-oxidation of phenol through the catechol pathway in the presence of activated carbons. Similar observations have been reported when carbon materials are used as catalyst supports [13–16,20]. This degradation pathway is considered more advantageous for the complete mineralization of phenol than conversion to BZ and HY [34,35], that proceeds through a complex mechanism involving a larger number of intermediates (organic acids). The high concentration of organic acids detected for the carbons PC, FY5 and CV (which also displayed higher amounts BZ and HY) supports this evidence.

To discriminate whether the activated carbons have any role on the photo-oxidation process itself, or if the decrease in phenol concentration is due to simultaneous adsorption and photolytic reaction, the results have been analysed from different viewpoints. When UV light is applied, the solution (initially single component) becomes a complex multicomponent matrix due to the photolytic breakdown of phenol into hydroxylated phenols and other derivatives, as mentioned above. At the same time, these newly formed compounds can (i) undergo further photodegradation and (ii) be adsorbed in the porosity of the activated carbons.

The extent of adsorption on the carbons porosity will be controlled by the affinity of each compound towards the carbons, and competitive adsorption effects [36,37]. Based on the similar chemical structure between phenol and its aromatic photo-oxidation intermediates (i.e., CAT, BZ, HY and so forth), it seems reasonable to expect similarities in their affinity (i.e., adsorptive performance) towards the carbons. The retention of these compounds from single component solutions on the studied carbons confirmed this hypothesis. Indeed, for all the degradation intermediates the adsorption kinetics and amount adsorbed under dark conditions were very similar to those obtained for phenol, even for the acidic carbon (data not shown). Moreover, thermal analysis of the exhausted carbons also confirmed that these compounds occupy the same adsorption sites in the activated carbons. Thus, a competitive adsorption scenario between phenol and these intermediates for the active sites would be expected in the presence of the activated carbons.

In contrast, the organic acids show smaller affinity for the activated carbons [38], with much lower adsorption capacities and slow kinetics from single component solution. Thus, although preferential adsorption of the aromatic compounds over the organic acids occurs [36], at this point it has to be reminded that all the experiments have been carried out using diluted phenol solutions. Based on previous studies [28,29] and considering the porous features of the activated carbons (Table 1), the initial concentration used is far below the maximum adsorption capacity of the carbons. In other words, the porous network of the activated carbons is not saturated, and

active sites of adsorption are available at any time. Consequently, phenol and its photo-oxidation intermediates should be retained on the porosity of the activated carbons during the irradiation experiments.

Moreover, UV light is not *a priori* expected to reach the adsorbed fraction (inside the carbons porosity) for which no desorption of the retained compounds should occur. So if photolytic breakdown of phenol is the only reaction occurring and carbons are considered as non photoactive materials, the enhancement in the overall phenol degradation efficiency (so-called synergistic effect when C/Ti composites are used) [15,16] would be exclusively governed by the adsorption rate on the carbons porosity.

Nevertheless, our results contest this hypothesis, which cannot account for the different photochemical behaviour (rate and intermediates speciation) obtained for activated carbons with similar porosity and varied surface chemistry. This is the case, for instance, of carbons Q and PC that both have similar phenol adsorption kinetics in dark conditions (Fig. 3) and display a basic character and microporous structure. However, although the overall phenol removal under UV light seems to be similar, the evolution of intermediates detected in solution is very different (Fig. 4). The TOC values (Table 2) also followed a different trend, and in the case of PC carbon the obtained values increased after UV irradiation (as discussed above). All these results point out to a specific role of the activated carbons on the photo-oxidation reaction.

On the other hand, this eventual photocatalytic response of activated carbons under UV irradiation could just be considered as a consequence of a confinement effect of the compounds in the porosity of the activated carbons (i.e., concentration effect on photolysis), the former exclusively acting as porous supports. This hypothesis should not be disregarded at first as the photolysis yield increases with the initial concentration of the pollutant/phenol in solution (data not shown). To clarify this issue, we have characterized the activated carbons after the UV experiments by thermal and gas adsorption. The DTG profiles after the UV irradiation were similar to those of the corresponding dark experiments for all the studied activated carbons (data not shown), with a single peak between 200 and 500 °C attributed to the desorption of phenol and/or degradation intermediates [28]. Moreover the intensity of this peak was about the same for both experiments, with the exception of carbon FY5. Analogously, the N₂ adsorption isotherms revealed a decrease in the porosity of the carbons after phenol exposure, compared to the pristine samples (Fig. 1). Although this was observed for both dark and UV experiments, there are some important differences to be mentioned. Surprisingly, for all the samples with the exception of CV, the decrease in the N₂ adsorption isotherm is smaller after UV irradiation, this trend being more evident for carbon FY5. Since UV light brought about an increase in the phenol removal (also confirmed by the decrease in TOC values in Table 2), one would have expected just the opposite trend as the removed phenol is retained on the carbons porosity, particularly for those carbons where this effect was more remarkable, such as BKK and FY5.

The observed fall in the textural properties (Fig. 1) indicates that the concentration of species adsorbed on the porosity of the carbons is lower after UV irradiation than after dark condi-

tion experiments (with exception of CV). In the case of CV, the decrease in the porous features accounts for 19% after irradiation, vs 5% for adsorption. The different behaviour of this acidic carbon can be attributed to the low phenol removal efficiency under dark conditions (35%), which is largely increased when UV light is applied (90%). Consequently, the amount of species adsorbed after UV irradiation would be expected to be much larger. Based on these results, there seems to be a mass unbalance between the amount of phenol detected in solution and that retained on the carbon porosity during UV illumination.

All these results suggest several possible scenarios on which (1) adsorption of the photo-oxidation intermediates is hindered or suppressed; (2) intermediates remain (rather than being adsorbed) or are released to the solution; (3) a partial mineralization of phenol and/or the compounds could be occurring if UV light interacts with the adsorbed compounds retained in the inner porosity.

The desorption of the intermediates once adsorbed (scenario 2) is unlikely to happen based on their favourable thermodynamic features for adsorption on the activated carbons and their behaviour from single component solutions based on our own studies (data not shown) and the literature [36,38]. On the other hand, the large TOC values (Table 2) measured in solution for carbons FY5 and BKK confirm that the intermediates remain in solution, at least after 6 h (scenario 2).

The occurrence of kinetic restrictions that would avoid or delay their adsorption in the porosity of the carbons (scenario 1) cannot be disregarded if carbon/UV light interactions are not discarded. These interactions would appear at carbon/solution interface, and could have a negative effect on the accessibility of the photo-oxidation sub-products to the carbons porosity (scenario 1) or could promote the decomposition and perhaps partial mineralization of the adsorbed compounds (scenario 3).

Based on conventional wisdom, it is hard to believe that UV light could penetrate inside the porosity of strong absorbers as carbon materials. However, herein proposed scenario 3 can also be possible if the carbon/UV light interactions occur at the carbon surface promoting the photo-generation of charge carriers (likely electron-hole pairs) that could migrate through the graphitic sheets in the carbons and then be transferred to the adsorbed compounds. Moreover, the oxygen functionalities decorating the edges of the graphene layers (carbon CV) could act as charge injectors upon UV excitation, or stabilize the photo-generated charge carriers (minimizing recombination).

To demonstrate if the UV light can somehow interact with the compounds retained inside the porosity of the carbon materials and thus promote the photo-oxidation of the adsorbed fraction, the reactions occurring inside the carbonaceous matrix were investigated.

3.3. Phenol photodegradation inside the carbonaceous matrix: pre-loaded carbons

To discriminate the catalytic activity inside carbon materials without considering the effects of adsorption kinetics and solution photolysis, irradiation was performed on carbon samples pre-loaded with phenol. Details are addressed on

the experimental section; briefly the selected activated carbons were put in contact with a phenol solution and once no phenol was detected in the aqueous solution, UV irradiation was applied. First of all, it should be mentioned that after irradiation of the pre-adsorbed carbons, no desorption (leaching out) of phenol itself or any other compound was detected in the aqueous solution (confirming that the above-mentioned scenario 2 does not occur). This is important as it guarantees that photolysis of phenol or its degradation intermediates do not take place. For these experiments, a high carbon:phenol ratio was used to ensure that all phenol is adsorbed on the carbons and that nothing remained in solution (avoiding photolysis). Thus, due to the low amount of phenol loaded on the activated carbons, the irradiation time was set to 20 min.

To determine the extent of phenol photodegradation (if any) inside the carbons, the samples were extracted in ethanol and the extracts were analyzed. Fig. 5 shows the obtained results for the different preloaded carbons. It can be clearly seen that, with the exception of carbon PC, varied amounts of phenol and its photo-oxidation intermediates were detected in the extracts. Since no leaching out of any compound was detected for any carbon at any time, these results unambiguously demonstrate that the phenol adsorbed inside the carbons porosity is decomposed only when the activated carbons are exposed to UV irradiation.

Only the phenol adsorbed on carbon PC was not decomposed, which indicates that this singular photocatalytic behaviour does not apply for all type of carbon materials, but it is somehow related to their physicochemical and/or structural features. Earlier works in the literature have also reported a non photoactive behaviour of activated carbons [15,39].

Unfortunately, we do not fully understand yet the relationship between the nature of the carbons and their photocatalytic activity under UV. In fact, the ash content of the studied carbons is not negligible (except for PC which ash content is zero), for which a contribution of the mineral matter cannot be discarded. However, preliminary data on de-ashed carbons (sample Q) have shown that although the photochemical

yield decreased when the ash was removed, photo-oxidation of phenol still occurs for demineralised carbons. The issue of the effect of the mineral matter remains currently under investigation in our group, and it will be the object of upcoming studies.

On the other hand, the highest phenol photo-oxidation was found for carbon Q and CV, which have completely different chemical and structural properties as shown in Table 1 and Fig. 1 (ca. basic and acidic nature, respectively). It is also interesting to remark that for all the carbons (but PC), phenol photodegradation was larger or similar than in the photolytic reaction (using the same phenol initial concentration). This is most remarkable since the incident photo flux arriving at the phenol molecules adsorbed inside the carbons porosity is expected to be smaller than that from solution (see discussion above). In this regard, the experiments on the pre-loaded samples enabled to estimate an apparent or pseudo quantum yield (ϕ_{ps}) to compare with photolysis. As above mentioned, in the presence of the activated carbons the photochemical efficiency cannot be *stricto sensu* considered a quantum yield due to the difficulties in evaluating the fraction of light absorbed by the carbon (i.e., the accurate incident flux over the adsorbed phenol molecules). As an approximation, the pseudo quantum yield has been estimated assuming that all photons are absorbed by phenol (disregarding light absorption by the black catalyst). This ϕ_{ps} value would account for the minimum limit of the actual quantum yield, allowing the comparison of the different carbons. Under these conditions, the retrieved ϕ_{ps} values for samples Q and CV were higher (ca. 1.5 times) than that of photolysis, whereas the pseudo quantum yields of samples FY5 and BKK was similar to the photolytic reaction.

The nature of the intermediates detected was also different for the studied carbons, which confirms the role of the carbon matrix on the photocatalytic degradation pathway; for instance resorcinol (RES) was also detected in the extracts of carbons BKK, Q and FY5. Still there is no clear correlation between the photochemical response of the carbons towards phenol degradation and their physico-chemical features. Large amounts of CAT were obtained for the basic carbons (with the exception of sample PC), whereas the concentration of BZ and HY increased for the acidic CV carbon.

Anyhow, these results do not demonstrate whether if the UV light penetrates inside the carbons porosity or if carbon-photons interactions occur at the external carbon surface being subsequently propagated through the graphene sheets. Although most research is needed to further comprehend this photochemical behaviour observed in certain carbon materials, at this stage the most likely mechanism could be as follows. When the carbon is illuminated under UV light, a fraction of the incident photon flux would provoke the generation of charge carriers, which will diffuse randomly through the graphene sheets. The role of the graphitic sheets of carbons would be of paramount importance for the migration of the photogenerated electrons, minimizing recombination and favouring the electron transfer to the adsorbed molecules (phenol, water). The incorporation of oxygen-containing functionalities on the edges of the graphene sheets (the case of carbon CV) does not seem to have a negative effect on the photodegradation yield. Surface functionalities are known to withdraw electron density from the graphene sheets,

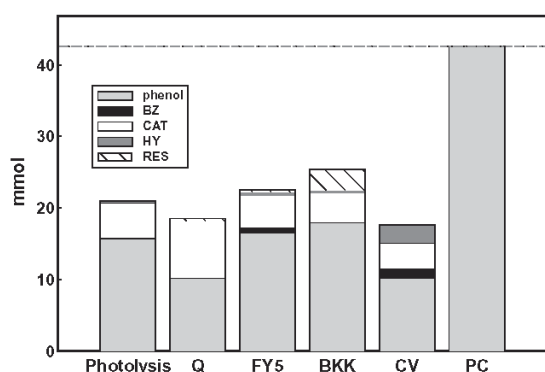


Fig. 5 – Quantification of the species detected in the extracts of the pre-loaded carbons after UV irradiation during 20 min. The dotted line represents the initial amount of phenol pre-loaded in the carbons.

although in this case, these groups could act either as charge injectors upon UV excitation, or stabilize the photo-generated charge carriers (minimizing recombination). All these hypotheses currently remain under investigation. These photogenerated carriers seem to have enough redox potential to generate more reactive species ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) and/or directly oxidize phenol. The formation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) can be expected as water is simultaneously co-entrapped in the porosity associated to phenol molecules during the pre-adsorption step [28]. The occurrence of superoxide anions ($\text{O}_2^{\cdot-}$) can also be suspected as the overall photo-oxidation yield was reduced under oxygen-free conditions (for both photolysis and carbon catalysed reactions). Analogous photon-induced charge carrier generation has been reported for single wall carbon nanotubes [40]. Also, generation of $\cdot\text{OH}$ radicals by microwave irradiation (ca. 10^{-3} eV) of aqueous solutions has been reported in the presence of activated carbons [41].

These results are most outstanding bearing in mind that activated carbon is the most widely used adsorbent for wastewater remediation based on adsorption technology. The possibility of carrying out in situ degradation of pollutants on loaded carbon materials without the need of semiconductor additives offers an interesting opportunity to couple advanced oxidation techniques (for the degradation of refractory pollutants) with classic and highly skilled adsorption technologies.

4. Conclusions

Heretofore, carbon materials have been mainly used as supports of the photoactive species in the catalytic degradation of pollutants, and the synergistic effect observed in carbon-supported catalysts has been linked to the decrease in the recombination rate of the hole/electrons pair generated in the semiconductor (typically TiO_2) when immobilized. In this work we have investigated the photochemical behaviour of a series of activated carbons with varied physicochemical features under UV light towards phenol degradation. An improved photodegradation yield was obtained when the activated carbons themselves are used as catalysts, suggesting the ability of carbon materials to promote the photo-oxidation of organic pollutants in the absence of semiconductor additives.

To further investigate this finding, the photocatalytic reaction was followed from inside the carbonaceous matrix. This allows the effects of (i) the photolytic breakdown from solution and (ii) the confinement due to adsorption in the porosity of the activated carbons to be disregarded. Under this viewpoint, the photochemical quantum yield of several activated carbons was higher than that of photolysis under similar conditions; the nature of the degradation intermediates was also modified in the presence of the carbon materials. Moreover, the degradation of the adsorbed fraction retained inside the pore structure of the carbons has been demonstrated. Our results suggest the occurrence of carbon–photons interactions which could be propagated through the graphene sheets of the materials, and could reach the adsorbed molecules inside the porosity.

Although more efforts are needed to further comprehend the photocatalytic mechanism which is taking place in

carbon materials, we believe this work marks a starting point for further research in this field.

Acknowledgments

The authors thank the financial support of projects CTM2008/01956 and HP2007/0122. LFV thanks CSIC for her predoctoral fellowship. COA thanks Dr. Vix (IS2M-CNRS) for kindly providing the TPD-MS.

REFERENCES

- [1] Ollis DF, Al-Ekabi H. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier; 1993.
- [2] Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalysis: fundamental and applications. New York: Wiley; 1989.
- [3] Cunningham J, Al-Sayyed G, Srijaranai S. In: Helz GR, Zepp RG, Crosby DG, editors. Aquatic and surface photochemistry. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers; 1994. p. 317–48.
- [4] Choi H, Stathatos E, Dionysiou D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications. Appl Catal B 2006;63:60–7.
- [5] Mohseni M. Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. Chemosphere 2005;59:335–42.
- [6] Erdei L, Arecrachakula N, Vigneswaran S. A combined photocatalytic slurry reactor-immersed membrane module system for advanced wastewater treatment. Sep Purif Technol 2008;62:382–8.
- [7] Sunada F, Heller A. Effects of water, salt water, and silicone overcoating of the TiO_2 photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone. Environ Sci Technol 1998;32:282–6.
- [8] Fernández A, Lassaletta G, Jiménez VM, Justo A, González-Elipe AR, Herrmann JM, et al. Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. Appl Catal B 1995;7:49–63.
- [9] Tryba B, Morawski AW, Inagaki M. Application of TiO_2 mounted activated carbon to the removal of phenol from water. Appl Catal B 2003;41:427–33.
- [10] Toyoda M, Nanbu Y, Kito T, Hirano M, Inagaki M. Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification. Desalination 2003;159:273–82.
- [11] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis. Carbon 2011;49(3):741–72.
- [12] Puma GL, Bono A, Krishnaiah D, Collin JG. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper. J Hazard Mater 2008;157:209–19.
- [13] Keller N, Rebmann G, Barraud E, Zahraa O, Keller V. Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support. Catal Today 2005;101:323–9.
- [14] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S, Yoneyama H. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide. Environ Sci Technol 1996;30(4):1275–81.
- [15] Matos J, Laine J, Herrmann JM. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. Appl Catal B 1998;18:281–91.

- [16] Araña J, Doña-Rodríguez JM, Tello Rendón E, Garriga i Cabo C, González-Díaz O, Herrera-Melián JA, et al. TiO₂ activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study. *Appl Catal B* 2003;44:161–72.
- [17] Zhang X, Zhou M, Lei L. TiO₂ photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon. *Carbon* 2006;44:325–33.
- [18] Silva CG, Wang W, Faria JL. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. *J Photochem Photobiol A* 2006;181:314–24.
- [19] Takeda N, Iwata N, Torimoto T, Yoneyama H. Influence of carbon blacks as an adsorbent used in photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide. *J Catal* 1998;177:240–6.
- [20] Velasco LF, Parra JB, Ania CO. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Appl Surface Sci* 2010;256:5254–8.
- [21] Parra JB, Ania CO, Arenillas A, Rubiera F, Palacios JM, Pis JJ. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PETwaste. *J Alloys Compd* 2004;379(1–2):280–9.
- [22] Kuhn HK, Braslavsky SE, Schmidt R. Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* 2004;76:2105–46.
- [23] Braslavsky SE. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006). *Pure Appl Chem* 2007;79:293–465.
- [24] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57:603–19.
- [25] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37(9):1379–89.
- [26] Kyotani T, Karasawa S, Tomita A. A TPD study of coal chars in relation to the catalysis of mineral matter. *Fuel* 1986;65:1466–9.
- [27] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*. New York: Marcel Dekker; 2000. p. 227–405.
- [28] Velasco LF, Ania CO. Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons. *Adsorption* 2011;17:247–54.
- [29] Ania CO, Parra JB, Pis JJ. Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. *Fuel Proc Technol* 2002;77–78:337–43.
- [30] Gonzalez MG, Oliveros E, Wörner M, Braun AM. Vacuum ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J Photochem Photobiol C* 2004;5(3):225–46.
- [31] Gimeno O, Carbajo M, Beltrán FJ, Rivas FJ. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. *J Hazard Mater* 2005;119(1–3):99–108.
- [32] Rodríguez M, Abderrazik NB, Contreras S, Chamarro E, Gimenez J, Esplugas S. Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Appl Catal B* 2002;37:131–7.
- [33] Kusic H, Koprivanac N, Bozic AL, Selanec I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study. *J Hazard Mater* 2006;136(3):632–44.
- [34] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Garcia-Ochoa F. Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst. *Chem Eng Sci* 2005;60:4866–78.
- [35] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Rodríguez S, Garcia-Ochoa F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl Catal B: Environ* 2002;39:97–113.
- [36] Mijangos F, Diaz M. Kinetic analysis of a bimetallic ion exchange system by microscopic measurement of the moving boundaries. *J Colloid Interface Sci* 1994;164:215–22.
- [37] Mijangos F, Navarro A, Jodra Y. Kinetic analysis of phenol adsorption from aqueous systems. *Can J Chem Eng* 2001;79:737–43.
- [38] Lee CYC, Pedram EO, Hines AL. Adsorption of oxalic, malonic and succinic acids on activated carbon. *J Chem Eng Data* 1986;31:133–6.
- [39] Matos J, Chovelon JM, Cordero T, Ferronato C. Influence of surface properties of activated carbon on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol degradation. *The Open Environ Eng J* 2009;2:21–9.
- [40] Lu S, Panchapakesan B. Photoconductivity in single wall carbon nanotube sheets. *Nanotechnology* 2006;17:1843–50.
- [41] Quan X, Zhang Y, Chen S, Zhao Y, Yang F. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances. *Mol Catal A: Chem* 2007;263:216–22.

ARTÍCULO VI**Experimental evidence of photoinduced reactions occurring on activated carbons.****A combined catalytic and ESR study.**LF Velasco^{1,2}, V Maurino³, E Laurenti⁴, IM. Fonseca², JC. Lima², CO Ania^{1*}¹ Dept. Chemical Processes in Energy and Environment, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain.² REQUIMTE/CQFB, Dept. Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Lisboa, Portugal.³ Dipt. Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy.⁴ Dipt. Chimica IFM, Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy.**Abstract**

This work demonstrates that certain activated carbons are capable of interacting with UV light and generating reactive species that can be effectively used in the photo-oxidation of recalcitrant pollutants. Our results show that in the absence of inorganic impurities or semiconductor additives, this behavior is also ascribed to the carbon matrix itself. Thus, the conventional interpretation of the enhanced photocatalytic response of carbon/semiconductor photocatalysts -so far attributed to confinement effects and minimized surface recombination of the photogenerated charge carriers- should be reconsidered to account for the radicals generated when the carbons are exposed to UV light.

Introduction

The use of light energy has been long explored in environmental chemistry since the excitation of electronic molecular states at energies provided by light -typically corresponding to the UV region- may induce chemical bond breaking [1,2]. Heterogeneous photocatalysis based on semiconductors is becoming one of the most promising green chemistry technologies in the environmental remediation arena. Indeed, after the pioneering studies in 1977 reporting the ability of titania powders to decompose cyanides in solutions [3], the interest of semiconductor photocatalysis for environmental applications has become one of the most popular and promising Advanced Oxidation Process (AOP), particularly for the degradation of recalcitrant pollutants in air, water and wastewater [2].

The success of semiconductor photocatalysis as an efficient environmental remediation tool is mainly related to the choice of the photo-active material and its performance and stability under illumination conditions. Commonly used photocatalysts are based on wide band n-type semiconductors, mostly TiO₂ and ZnO, as well as other transition metal oxides and sulfides (e.g.

ZnO, CdS, WO₃) [2,4]. The mechanism of light absorption in a wide band gap n-type semiconductor is based on the photogeneration of electron/hole pairs leading to a series of chain oxidative-reduction reactions. The competition between the recombination of these photogenerated charge carriers and their ability to lead to subsequent chemical events -eventually involving other reactive species- usually determines the overall efficiency of the photocatalytic process [5].

Triggered by the low efficiency of most semiconductors -typically associated to high surface recombination rates of the charge carriers and poor efficiency under visible light-, the control over the photocatalysts structure (i.e., morphology, particle size, crystallinity) has received increasing attention in an attempt to improve the photocatalytic activity of semiconductors. Among different approaches, the synthesis of hybrid catalysts by immobilization of the photoactive semiconductor on appropriate supports has emerged as an effective alternative to improve the photodegradation yields of the resulting composites [6-8]. In this regard, the potential role of carbon materials as additives and supports for the immobilization of semiconductors has recently attracted considerable attention because of the high efficiencies reported for carbon/semiconductor composites on the photodegradation of a variety of pollutants both in liquid and gas phase [8, 9 and references there in]. Although the exact role of carbon materials in the enhanced photocatalytic response of carbon/semiconductor composites has not yet been fully understood, it has been generally attributed to the visible light absorption ability of the composites, synergistic effects due to the confinement of the pollutant on the porosity of the carbon support, and strong interfacial electronic effects of certain carbon nanostructures [8-11].

More recently, we have reported the anomalous photochemical response of certain carbon materials under UV light [12,13]. Direct irradiation of activated carbons in the absence of other semiconductor additives showed relatively high efficiencies towards phenol photo-oxidation beyond the so-called synergistic effect due to adsorption on the porosity and the photolytic breakdown (non-catalyzed reaction). The origin of the ability of the activated carbons to photo-oxidize phenol has been rather controversial since it does not seem to be an intrinsic property of activated carbons [10, 12], but rather dependent on the characteristics (composition and structure) of the carbon material itself. Providing direct experimental evidence on the photoinduced reactions occurring at the interface of porous carbons upon UV irradiation becomes rather complex due to the confinement of the target pollutant on the porosity of the carbons. Moreover, the main issue of concern seems to be whether if the carbon matrix is capable of interacting with the UV light and whether if it is possible to demonstrate it beyond any reasonable doubt.

Bearing this in mind, we have pursued in our attempt to explore the response of activated carbons under UV light and to discriminate if this is due to the carbon matrix itself or to combined effects due to impurities (i.e., mineral matter) present in the activated carbon. The choice of the carbon material herein investigated was based on its singular performance for phenol photo-oxidation when exposed to UV light, either bare or as additive in carbon/titania composites [12,13]. For this purpose,

we have explored the photochemical response of the carbons under UV light eliminating the contributions of adsorption and photolysis to the overall photocatalytic yield. This allows avoiding biased interpretation concerning the ability of the carbon materials under investigation to promote the photodegradation of the target pollutant. The gathered results provided experimental evidence on the carbon-mediated photoinduced reactions leading to the photogeneration of radical species under UV illumination, which are responsible for the observed photocatalytic activity of these activated carbons.

Experimental Section

Materials. The carbon material investigated in this work was an activated carbon obtained by steam activation of bituminous coal. The choice of this material was based on previous studies, where the beneficial synergistic effect of this porous carbon on the enhancement of the photocatalytic activity of titanium oxide was demonstrated [12,13]. To remove the inorganic impurities (ash content) present on the pristine carbon an acid digestion treatment (HF/HCl) was carried out following the method proposed by Korver [14]. Briefly, about 10 g of the pristine carbon was immersed in 100 mL of the following acids: HCl 5M, HF 40% and HCl 35 %, and maintained at 55-60 °C for 6 hours under mild agitation for each one. After the three acids digestions, the deashed carbon was washed in hot water in a Soxhlet apparatus until constant pH to remove any excess of acids or other inorganic impurities. The samples were labeled as Q and QD for the pristine and deashed carbons, respectively.

Measurement of the photocatalytic activity on pre-loaded carbons. For the evaluation of the photocatalytic response of the carbons eliminating the contribution of adsorption in the porosity, the carbon samples were previously loaded with phenol. About 40 mg of carbon were put in contact with a diluted phenol solution (i.e., 60 ppm) and allowed to equilibrate until all phenol was adsorbed in the carbon porosity and thus was no longer detected in solution. Then the carbon/water suspensions were irradiated at different times using a low pressure mercury lamp (6 W) in a “frozen-merry-go-round” geometry (i.e., several test tubes disposed at fixed positions in a circular geometry around the lamp). The fixed positions are necessary since the test tubes have to be efficiently stirred during the illumination. After irradiation, the solution was removed and the carbon phase was extracted in ethanol (i.e. 10 mL). Both the alcoholic extracts and the aqueous solutions were analyzed by HPLC. Extraction yields of the detected intermediate compounds were previously determined for pure compounds following a similar pre-adsorption procedure. All the experiments were done in triplicate and demonstrated to be reproducible; reported data represent the average values.

Phenol photolysis. The non-catalyzed photodegradation of phenol under UV light (photolysis) was performed through the irradiation of an aqueous solution of phenol in the absence of catalyst. Other experimental conditions were similar than those used for the photocatalytic tests.

Instrumentation.

N₂ adsorption. Textural characterization of the carbons was carried out by measuring the N₂ adsorption isotherms at -196 °C in an automatic apparatus (Micrometrics ASAP 2020). Before the experiments, the samples were outgassed under primary vacuum at 120 °C overnight. The isotherms were used to calculate specific surface area S_{BET}, total pore volume V_T (evaluated at relative pressure p/p₀ of 0.99) and micro- and mesopore volumes using the DFT method.

Scanning Electron Microscopy (SEM). SEM analyses were performed with a FE-SEM apparatus (QuantaSEM, FEI). Dispersion of the mineral impurities present on the carbon was analyzed by energy dispersive X-rays (EDX) spectroscopy. No metallic coating was required for the observation of the activated carbon.

Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The contents of major and trace elements in the mineral matter of the pristine carbon were determined by AAS in a Shimadzu AA-6300 apparatus. The carbon matrix was removed by calcination and the obtained ashes were previously dissolved by digestion in HF:HNO₃:HClO₄ before analysis.

X-ray diffraction (XRD). XRD patterns were recorded on a Bruker D8 Advance instrument operating at 40kV and 40 mA and using CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm) radiation. Diffraction data were collected by step scanning with a step size of 0.02° 2 θ and a scan step time of 5 s.

Electron Spin Resonance (ESR). DMPO (5,5-dimethyl-N-oxide pyrrolidone) was used as trapping agent of hydroxyl radicals. About 0.5 g/L of the carbon samples were suspended in 5 ml of HClO₄ buffer (pH 3), and the appropriate volume of DMPO was added to the suspension to reach a final concentration of 18 mM. Samples were introduced in capillary quartz tubes and irradiated for 5, 10, 20 and 60 minutes. ESR spectra were immediately recorded at room temperature on a Bruker ESP 300E X band spectrometer with the following spectral parameters: receiver gain 10⁵; modulation amplitude 0.52 G; modulation frequency 9.69 GHz; conversion time 40.96 ms; microwave power 5.024 mW; center field 3450 G, sweep width 120 G.

High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Reverse-phase HPLC was used to identify and quantify phenol and the intermediate degradation compounds. The experimental conditions were as follows: Spherisorb C18 column (125 mm x 4 mm), methanol-water mixture (5:95) as mobile phase, photodiode array detector. The samples were previously filtered using regenerated cellulose filter having mean pore size of 0.45 μ m.

Results

Note that exploring efficiency of these carbon materials and their practical application in conventional photocatalytic assays (e.g., studying performance, mechanism and identification of intermediate reaction products) has been already described in previous investigations [12,13] and lies beyond the scope of this article. The outcome of the latter studies is used here in the interpretation of the obtained data, since the objective of this work is to provide experimental evidence on the

photoinduced reactions occurring under illumination of activated carbons, and their role in the enhanced photocatalytic response of carbon/semiconductor composites.

Note also that the photocatalytic experiments herein carried out have been designed to eliminate the contribution of adsorption to the overall photocatalytic efficiency of the studied materials. This is important when using porous materials (such as activated carbons) in catalytic applications since it becomes extremely difficult to discriminate between the contributions of the photooxidation reaction and the adsorption on the material porosity, which occur simultaneously in these systems. To overcome this viewpoint, we have monitored the photooxidation of the pollutant from inside the porous catalyst, irradiating samples pre-loaded with target pollutant. By allowing the adsorption of the pollutant on the carbon before UV illumination, two processes are eliminated from the scene: a) the photolytic (non-catalytic) breakdown of the pollutant from solution does not occur, and b) adsorption does no longer take place since the pollutant is already pre-adsorbed in the catalysts.

The selected activated carbon has a relatively large ash content, which major components are shown in Figure 1. The relative abundance and dispersion of the major components of the inorganic fraction on the carbon matrix was determined by the EDX analysis (Figure 1).

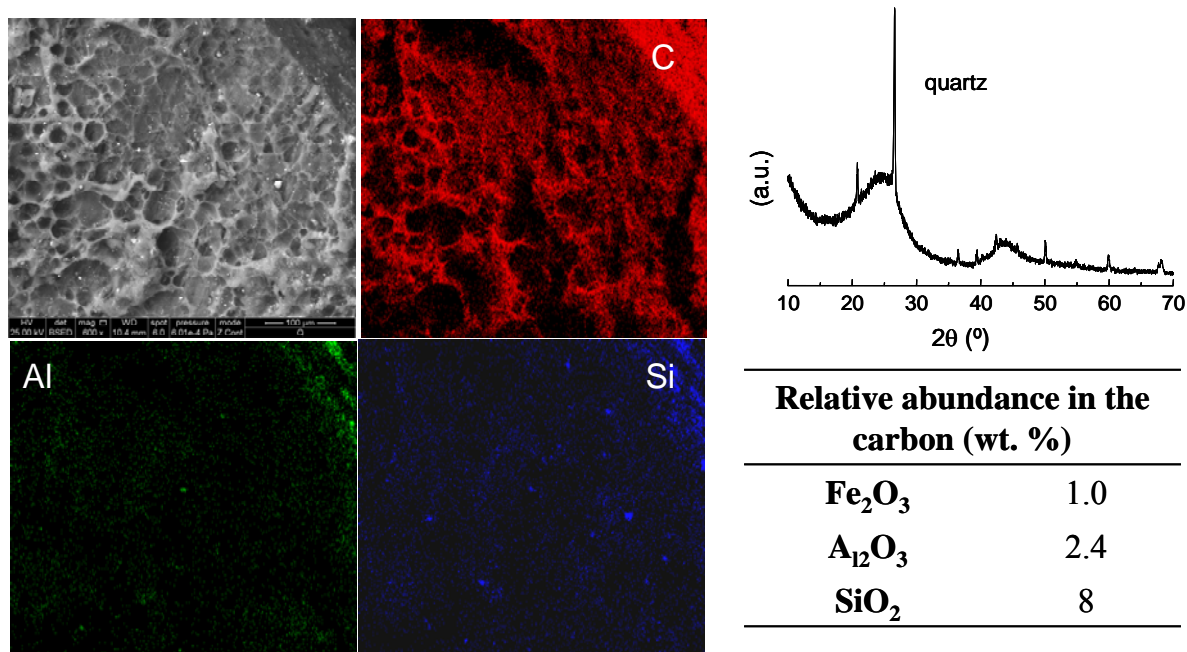


Figure 1. SEM image (top left) and EDX analysis of the main constituents of the ash content of the pristine activated carbon. The relative abundance of major elements in the activated carbon is also indicated in the Table inset, along with the XRD patterns corresponding to carbon Q.

Typical spectra representative of the distribution of the main constituents are given in Fig. 1. Major elements were silicon, oxygen and aluminium, as well as traces of iron (only detected in the quantification by AAS). The XRD patterns of carbon Q showed two sharp peaks about 2θ of 21° and

27°, characteristic of silica (quartz phase). In addition, the broad peaks at 25° and 44°, corresponding to the (002) and (100) reflections characteristic of graphitic structures were also observed.

To discriminate if the photocatalytic activity observed when this activated carbon is exposed to UV light is just due to its high ash content or if the carbon matrix does play role, the mineral matter of the pristine carbon was removed (sample QD). The obtained data shows that the acid treatment does not seem to modify the textural or chemical characteristics of the activated carbon beyond the complete removal of the inorganic content (Table 1). Moreover, no evidence of the incorporation of other heteroatoms (i.e., oxygen, nitrogen) to the carbon matrix during the deashing treatment was obtained.

Table 1. Main textural and chemical characteristics of the studied activated carbons.

	Q	QD
SBET [m ² g ⁻¹]	1033	1080
V _{TOTAL} [cm ³ g ⁻¹] ^a	0.519	0.529
C [wt.%] ^b	96.5	96.5
H [wt.%] ^b	0.5	0.6
N [wt.%] ^b	0.6	0.7
O [wt.%] ^b	2.1	1.9
S [wt.%] ^b	0.3	0.3
Ash content [wt.%]	11.4	n.d.
^a evaluated at p/po 0.99		
^b Dry Ash Free Basis		

Photocatalytic activity of pre-loaded samples

It is worth noting that neither phenol itself nor any other compound were detected in the aqueous solution after irradiation of the preloaded carbons, which confirms that none of these compounds are released (desorbed) to the solution during the irradiation of the pre-loaded carbons. This is important since it allows to disregard any contribution of photolysis during these photocatalytic assays, and confirms that the photocatalytic reaction (if any) necessarily occurs inside the carbon phase (should thus be analyzed from the extracts).

Figure 2 A shows the evolution of the phenol degradation versus the irradiation time for the preadsorbed carbons. Data corresponding to the photolytic breakdown (absence of catalyst) are also plotted for comparison.

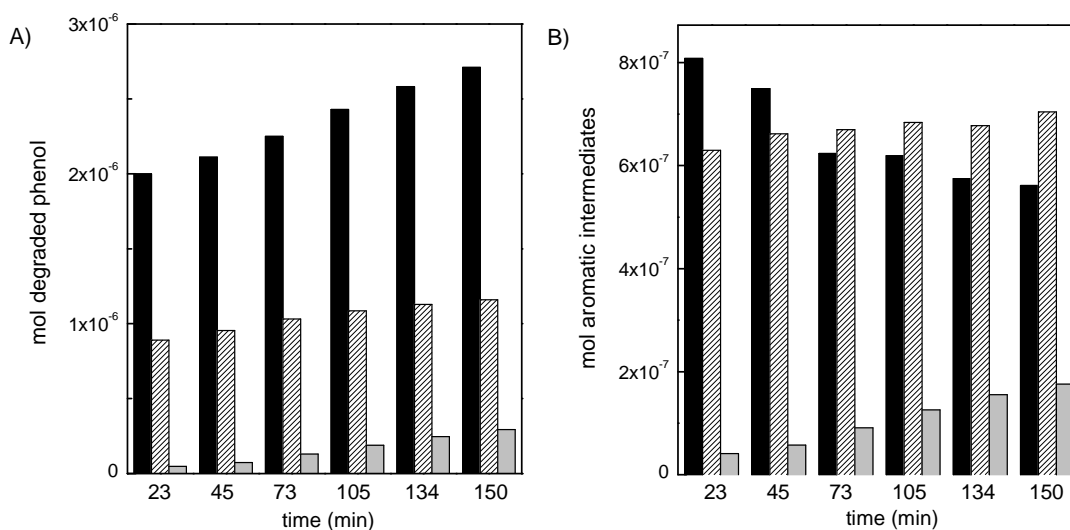


Figure 2. Evolution of phenol conversion inside carbon Q (black bars) and QD (striped bars) with the irradiation time in terms of (A) mols of degraded phenol and (B) mols of intermediates detected. Data corresponding to photolysis from solution is also included for comparison (grey bars).

Phenol degradation increased with the irradiation time for both activated carbons, which clearly demonstrates that a photocatalyzed reaction takes place inside these carbon matrices when exposed to UV light. Comparatively, although a smaller photocatalytic response was observed after demineralization of the pristine carbon, for both activated carbons the photo-oxidation yield in terms of phenol conversion was higher than that obtained for the photolytic reaction (ca. 38 and 16 % for Q and QD, respectively, vs 4% for photolysis after 2.5 hours of irradiation). This conversion corresponds to the ability of the carbons to degrade phenol adsorbed inside the porous structure and corroborates the outstanding role of carbon matrix on the photodegradation process.

Indeed, considering the blackbody characteristics of activated carbons, it seems reasonable that the actual incident photon flux reaching the adsorbed molecules inside the porosity of the carbon will be much lower than the photon flux provided by the lamp and also than the flux capable of promoting the photolytic breakdown (when phenol molecules are in solution). Despite of this, the photoconversion of phenol was found to be higher for the preloaded carbons.

The fall in the photocatalytic response of the deashed carbon, compared to the pristine adsorbent, demonstrates that the inorganic matrix of this sample is also responsible for its photocatalytic behavior. However, still after the demineralization treatment the de-ashed carbon rendered higher photocatalytic yield than photolysis, which demonstrates that the photochemical behavior is also somehow linked to the carbon matrix itself. These results are in good agreement with our previous investigations reporting the ability of certain activating carbons to directly interacting with UV light to promote the photo-oxidation of a recalcitrant pollutant.

On the other hand, the analysis of the mineral matter of the carbon (Figure 1) indicated that silicon and aluminum are major components along with traces of iron (ca. accounting for about 1 wt.% in

the overall carbon composition). Aluminum is not a semiconductor material whereas it is very unlike that semiconductor silicon was present on the activated carbon (particularly since the XRD patterns showed quartz as the main crystalline phase detected), for which the increased photocatalytic activity of this activated carbon could be related to the presence of iron (known to be active in fenton-like reactions). Nevertheless, exploring the photocatalytic response of the mineral matter of the activated carbon lied beyond the scope of this work.

It is also interesting to point out that the rate of phenol conversion (in terms of mol degraded per time, Figure 2A) is quite fast for the activated carbons after short irradiation times, following a less steep pattern at longer times as the amount of phenol is reduced. This suggests that the efficiency of any carbon-mediated photoinduced reactions likely arising at the carbon surface upon UV irradiation is very high, readily leading to phenol oxidation. Although the mechanism for the carbon/UV light interactions still remains uncertain, it seems that the location of phenol molecules inside the porosity of the carbons somehow has a positive effect on the photocatalytic reaction. If photogenerated species are likely to be formed upon irradiation of the carbons, then the proximity of the target pollutant to the photoactive centers or reactive species created upon irradiation of the carbon would increase the probability of the photoactive centers to undergo charge transfer reactions (i.e., reducing recombination or increasing lifetime of charge carriers), thus promoting the photocatalytic efficiency. In contrast, for the photolytic reaction the amount of degraded phenol gradually increases with the irradiation time, although still the values were much smaller than those obtained upon irradiation of the loaded carbons (ca. between 10 and 5 times lower than Q and QD, respectively).

The concentration of intermediates detected inside the carbon matrix (analyzed from the extracts) also varied with time, showing a different trend for both carbons (Figures 2B and 3). For the pristine carbon (sample Q) a gradual decrease with the irradiation time was obtained, which suggests that along with phenol this carbon is capable of promoting the photocatalytic degradation of the intermediates. This is important for achieving high overall process efficiencies, a basic criterion in photocatalysis. Indeed, Figure 3 shows the speciation of the intermediates detected in the extracts with catechol, quinones and resorcinol as main subproducts. It has to be reminded that for the experiments carried out in the preloaded carbons no compounds were detected in the aqueous solution at any time.

What is interestingly inferred from Figure 3 is that the relative abundance of the degradation intermediates was rather similar for the pre-loaded carbons (qualitatively) with predominant concentrations of catechol. This indicates that although the overall photocatalytic yield decreased after removal of the ash content of the pristine carbon, a similar phenol photodegradation pathway (via catechol formation) [16] seems to apply for both carbons (compared to that of photolysis), pointing out to the role of the carbon matrix. At converse, large differences were noticeable compared to photolysis where the amounts of catechol and quinones (hydroquinone and benzoquinone) were similar, suggesting the lack of a preferential oxidation route via catechol. The

modification of phenol photodegradation pathway in the presence of carbon materials used as additives to inorganic semiconductors (typically TiO_2) has already been described in the literature [11].

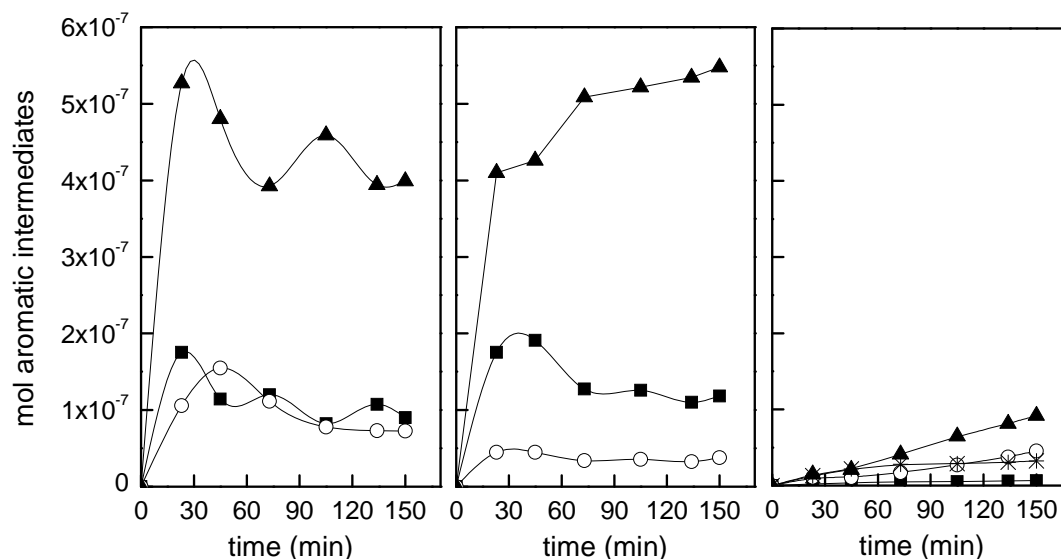


Figure 3. Speciation of phenol photooxidation intermediates detected in the extracts after irradiation of the activated carbons *Q* (left), and *QD* (center). Solid squares (resorcinol), empty circles (benzoquinone), solid triangles (catechol), stars (hydroquinone). Data corresponding to photolysis (right) from solution is also included as a comparison.

To further explore the mechanism of the photoinduced reactions occurring at the carbon surface when exposed to UV irradiation, ESR measurements were carried out for both carbons aiming at investigating the formation of photoinduced paramagnetic species (i.e., radicals) during the illumination of the carbons, in support of the information obtained by the photocatalytic study of the preloaded carbons.

Direct ESR measurements were not possible for which a nitron spin trapping agent was used (5,5-dimethylpyrroline N-oxide, DMPO). This compound is capable of trapping with hydroxyl and superoxide radicals, creating more stable nitron spin adducts that can be detected by ESR spectroscopy [17,18]. Figure 4 shows the ESR spectra obtained for the DMPO adduct during irradiation of both activated carbons. Data corresponding to TiO_2 powders (commercial P25) are also included for comparison purposes. It should also be pointed out that no ESR signals were observed when DMPO alone was irradiated from the aqueous solution (in the absence of catalysts).

The ESR spectra of both carbon samples showed a quartet peak profile with a 1:2:2:1 intensity pattern, and a 14.8 G hyperfine splitting constant. This is in consistent with the spectra reported in the literature for the DMPO-OH adduct [18] and confirms the formation of significant amounts of $\bullet\text{OH}$ radicals during the irradiation of both carbons.

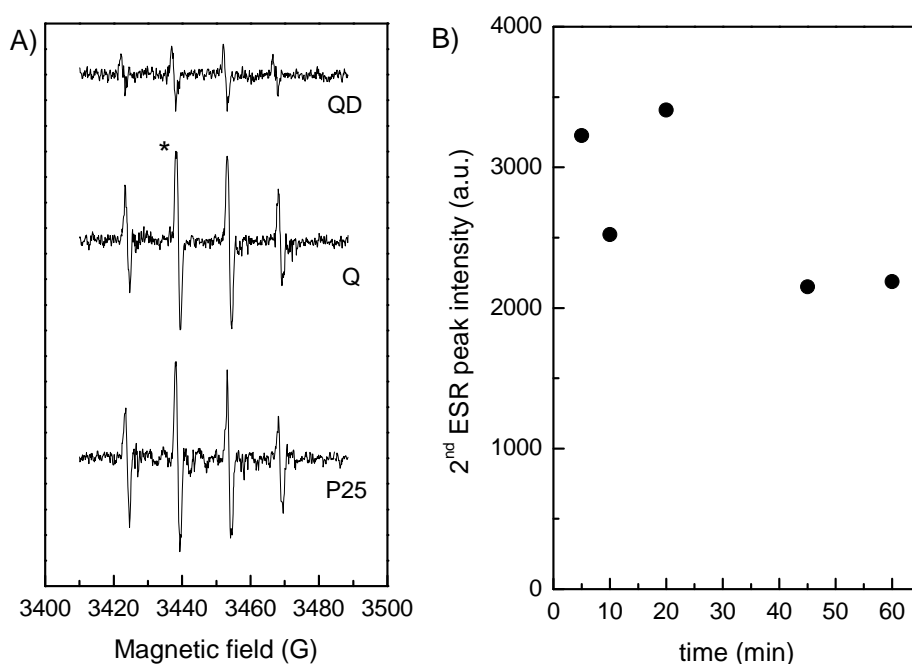


Figure 4. A) ESR spectra of the activated carbons *Q* and *QD*, and commercial TiO_2 powders. B) Example of the evolution of the intensity of the second peak of the ESR spectrum (*) with the irradiation time for sample *Q*.

The intensity of the ESR signals reached a maximum at 20 min (see example for *Q* carbon in Figure 4B). Due to the overall poor signal/noise ratio, quantitative analysis was performed over the intensity of the line showing the highest signal/noise ratio, for an irradiation time fixed at 20 min. It can be observed that the quantification of the generated $\bullet\text{OH}$ radicals decreased after demineralization of the carbon, which is in good agreement with the lower photocatalytic activity detected for this carbon. Nevertheless, the formation of $\bullet\text{OH}$ radicals is still evident for this carbon, providing a direct experimental evidence of the ability of the carbon matrix to interaction with UV light to photogenerated radical species that would be later used in the photooxidation of phenol.

It is also interesting to remark that the shape of the ESR spectra is similar to that obtained for conventional semiconductors (i.e., commercial titanium oxide, P25). Moreover, the intensity of the signal in the pristine carbon was similar to that obtained for the titania powders; in this regard, considering the porous nature of the studied carbons it is likely that the photogenerated DMPO spin adducts could be trapped inside the porosity of the carbon materials; consequently the concentration of the radical species formed could be higher than the actual values measured from the solution.

The ESR signals for the spin adducts DMPO-OOH and/or DMPO- O_2 have also been reported in the literature [18,19], although these two adducts were not detected for any of the studied carbons; this was somewhat expected considering that superoxide radical anions are rather unstable in water medium (the solvent here employed in the ESR measurements) and that the kinetics of the reactions between $\bullet\text{OOH}/\bullet\text{O}_2^-$ and DMPO are typically much slower than the formation of DMPO-OH spin

adduct [19-21]. Although no evidence of superoxide radicals were confirmed by ESR, the occurrence of $\bullet\text{O}_2^-$ upon illumination of the carbons is also suspected as the overall degradation yield was reduced when the experiments were carried out under similar conditions in oxygen-free atmosphere (between 7-8 % for both carbons).

The formation of $\bullet\text{OH}$ radicals seems reasonable since water is the reaction medium during the illumination of the carbons. Furthermore, $\bullet\text{OH}$ radicals might also be formed occur inside the carbon matrix, which would explain the experimentally observed photodegradation of the phenol preadsorbed inside the carbon matrix. This is supported by the fact that water molecules are co-entrapped in the carbon porosity upon immersion in the aqueous solution and associated to the target pollutant during the adsorption process [22]. Consequently the photogenerated radicals inside the carbon would be more easily transferred to the adsorbed phenol molecules, accounting of the experimentally observed photodegradation. Indeed, it is well known that hydroxyl radicals are extremely powerful oxidants with redox potential (i.e., $E_0 = +2.80$ V vs Normal Hydrogen Electrode) high enough to oxidize aromatic pollutants [23].

Summarizing, our results demonstrate that carbon matrices are capable of photogenerating reactive species - $\bullet\text{OH}$ radicals- under UV light, that can effectively react with aromatic compounds promoting their photooxidation. This is most outstanding as it constitutes the basis of the so-called Advanced Oxidation Processes (AOP). The basis of the carbon-light interactions are unfortunately not fully understood at this stage, although they could be linked to direct $\pi-\pi^*$ transitions arising during the absorption of photons by the carbon matrix, in a similar mechanism as that proposed in the literature for graphite and glassy carbon [24, 25]. This seems most plausible given that activated carbons can be considered as assemblies of defective graphene layers in a turbostratic structure (where carbon atoms show sp^2/sp^3 -hybridization) [26]. These transitions would create an unstable defective electron state at the carbon, thus undergoing rapid recombination or charge transfer reactions such as water photooxidation to generate radicals, or other redox reactions involving the carbon matrix itself and/or reactions of phenol and its degradation intermediate. Such transitions have been postulated to apply in the photoreduction of dissolved O_2 at irradiated highly oriented pyrolytic graphites [25], and the increased photocurrents measured upon irradiation of carbon/semiconductor photoelectrodes [27]. On the other hand, the photogeneration of charge carriers upon UV illumination has also been reported for certain carbon nanostructures such as carbon nanotubes [28].

These findings also point out that a new insight must to be considered to explain the enhanced photoconversion yields of carbon/semiconductor composites traditionally ascribed to confinement effects and minimized surface recombination in semiconductors [8,9]. Direct interaction of the carbon matrix with the UV light must be considered, given the ability of certain carbon matrices to absorb photons generating unstable electronic states that lead to hydroxyl radicals and therefore promote the oxidation of recalcitrant pollutants. This ability of activated carbons to generate reactive

species upon UV irradiation offers new perspectives for carbon materials and opens the door to explore innovative applications related with solar energy conversion and AOP applied to environmental remediation.

Conclusions

Heretofore, carbon materials have been mainly used as inert supports of semiconductors in the photocatalytic degradation of pollutants; the enhanced efficiency observed in carbon-based composites has been mostly explained as a decrease in the recombination rate of the hole/electrons pair generated in the semiconductor (typically TiO₂) due to the presence of the carbon support.

Our results have confirmed the ability of some carbons to absorb photons and generate •OH radicals when exposed to UV irradiation in aqueous medium. Furthermore, preliminary data has disclosed the capacity of activated carbons to generate a similar or even higher quantity of hydroxyl radicals than commercial titania powders. These findings constitute a first step towards the understanding of the origin of the photochemical response showed by certain carbon materials under UV irradiation. The photogenerated radical species at the carbon surfaces are expected to be easily transferred to the adsorbed molecules inside the porosity of the carbons, and thus would be responsible for the observed photocatalytic reaction leading to the degradation of the target pollutant.

The formation of the radicals herein detected by ESR confirmed that UV irradiation of certain activated carbons constitutes an Advanced Oxidation Process (AOP). These results are most outstanding bearing in mind that activated carbon is the most widely used adsorbent for wastewater remediation based on adsorption technology. We believe this provides new perspectives and very useful information from the viewpoint of the design of low-cost and more efficient photocatalysts for environmental remediation. It also opens the door to explore innovative applications of carbon materials, such as photo-assisted regeneration of exhausted carbons, or photoelectrochemical applications (i.e., solar energy conversion).

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Spanish MINECO (grants CTM2008/01956, CTM2011/23378 and AIB2010PT-00209) and PCTI Asturias (grant PC10-002). L.F. Velasco thanks CSIC for her JAE-Pre contract.

REFERENCES

1. Wayne, R. P. Principles and applications of photochemistry; Oxford Science Publications, Oxford University Press, USA, 2nd edition, 1988.
2. Pelizzetti, E.; Serpone, N. Photocatalysis: fundamental and applications; Wiley Interscience, New York, 1989.
3. Frank, S. N.; Bard, A. J. J. Phys. Chem. **1977**, 81, 1484-1488.

4. Linsebigler, A. L.; Guanguan, L.; Yate, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735-758.
5. Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R.; Pelizzetti, E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16655-16661.
6. Henderson, M. A. *Surf. Sci. Reports* **2011**, *66*, 185-297.
7. Fernández, A.; Lassaletta, G.; Jiménez, V. M.; Justo, A.; González-Elipe, A. R.; Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **1995**, *7*, 49-63.
8. Leary, R.; Westwood, A. *Carbon* **2011**, *49*, 741-772.
9. Faria, J. L.; Wang, W. H. Carbon materials in photocatalysis; In Serp, P. H., Figueiredo, J. L., Edts. *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley & Sons, New Jersey, 2009, 481-506.
10. Matos, J.; Herrmann, J. M. *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *18*, 281-291.
11. Araña, J.; Doña-Rodríguez, J. M.; Tello Rendón, E.; Garriga i Cabo, C.; González-Díaz, O.; Herrera-Melián, J. A.; Pérez-Peña, J.; Colón, G.; Navío, J. A. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *44*, 153-160.
12. Velasco, L. F.; Fonseca, I. M.; Parra, J. B.; Lima, J. C.; Ania, C. O. *Carbon* **2012**, *50*, 249-258.
13. Velasco, L. F.; Parra, J. B.; Ania, C. O. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5254-5258.
14. Korver, J. A. *Chemical Weekblad* 1950, *46*, 301-302.
15. Kuhn, H. K.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105-2146
16. Santos, A.; Yustos, P.; Quintanilla, A.; Rodríguez, S.; García-Ochoa, F. *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *39*, 97-113.
17. Janzen, E. G.; Blackburn, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4481-4490.
18. Finkelstein, E.; Rosen, G. M.; Rauckman, E. J. *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, *200*, 1-16
19. Chen, C.; Li, X.; Ma, W.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 318-324.
20. Horikoshi, S.; Hidaka, H.; Serpone, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *153*, 185-189.
21. Zhao, J.; Wu, T.; Wu, K.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2394-2400.
22. Velasco, L. F.; Ania, C. O. *Int. J. Adsorpt.* **2011**, *17*, 247-254.
23. Wood, P. M. *Biochem. J.* **1988**, *253*, 287-289.
24. Modestov, A. D.; Gun, J.; Lev, O. *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 311-322.
25. Modestov, A. D.; Gun, J.; Lev, O. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *476*, 118-131.
26. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier, 1st edition, 2006, 1-22.
27. Haro, M.; Velasco, L. F.; Ania, C. O. *Catal. Sci. Technol.* (submitted).
28. Lu, S.; Panchapakesan, B. *Nanotechnol.* **2006**, *17*, 1843-1850.



5. CONCLUSIONES

This work aims at unravelling the role of carbon materials in the enhanced photo-response observed for TiO₂-C composites towards phenol photo-oxidation in aqueous phase. For this purpose, photocatalytic studies have been undertaken from different standpoints aiming at achieving a better understanding of the role of carbon-mediated photoinduced reactions occurring at the TiO₂-C catalysts surface in the overall photodegradation process.

The most important concluding remarks that can be inferred from this work are summarized below:

- Carbon spheres can be used in a dual role as support and morphology director in order to obtain two photocatalysts in a different arrangement: hollow titania particles with spherical morphology and dense structures where the titania shell is surrounding a carbon core. Although the synthesized titania hollow spheres exhibited a similar photoelectrochemical behaviour and optical properties than commercial TiO₂, they showed a better photocatalytic response towards phenol photo-oxidation in terms of pollutant mineralization. This behaviour has been attributed to both confinement effects in the mesoporosity of these catalysts, as well as to the spherical morphology of titania particles. Indeed, the spherical arrangement of the titania surface favours the fast motion of the charge carriers and minimizes recombination processes. On the other hand, no clear contribution of the carbon phase to the enhanced photocatalytic response was observed, since quite similar performances were obtained for the hollow spheres and the core-shell composite. However, separation and filtration of the catalysts become easier for the TiO₂-C composite, thereby improving the so-called practical efficiency.

- Adsorption experiments of the target pollutant carried out in dark conditions allowed us to explore the mechanisms involved during phenol adsorption on the porous carbonaceous network and also to evaluate the contribution of adsorption to the overall photodegradation process, an important fact to be considered when porous photocatalysts are used. The obtained results show that physisorption of phenol depends strictly on the porosity of the samples, whereas chemisorption depends on the availability of the basal planes in the activated carbons. Thus, oxidation of the carbon suppresses the fraction of chemisorbed phenol due to the incorporation of the surface functionalities to the edges of the basal planes. These chemisorption sites are recovered by removal of the surface functionalities after thermal annealing. Moreover, the occurrence of co-adsorption of water molecules during phenol retention was also corroborated.

- The rate and yield of phenol removal (adsorption + photodegradation) was enhanced when immobilizing TiO₂ on carbonaceous porous supports, thus confirming the synergistic effect between both materials in photocatalytic reactions. Removal efficiencies close to 100 % were obtained for TiO₂-C composites containing ca. 10-15 wt % titanium oxide. Immobilization of titania particles in carbon materials with varied porosity (i.e., activated carbons and carbon foams) showed that high

surface area supports are not necessary. The performance of the photocatalyst seemed to be more dependent on the existence of an accessible pore structure that could avoid mass transfer limitations or kinetic diffusion restrictions for the accessibility of the pollutants from the bulk solution to the interface support-titania. Moreover, in all cases the incorporation of carbon to the catalysts formulation modified the phenol photo-oxidation pathway. In contrast with bare TiO₂, in the presence of carbon-titania catalysts it proceeds through the preferential formation of catechol, pointing out that the incorporation of carbon leads to a more efficient pollutant degradation. Also the presence of the carbonaceous material favours an easier recovery and reutilization of the catalyst.

- Photocatalytic tests carried out using activated carbons obtained from different precursors and showing varied chemical and textural features as photocatalysts, revealed that some of these materials are capable of inducing the photooxidation of phenol in the absence of conventional semiconductors. This fact suggests that besides the synergistic effect of carbon over the photodegradation activity of titania, there is an specific contribution of the carbon matrix likely through direct interactions between the carbon matrix and the UV light.

- Studying the photocatalytic reaction from inside the carbonaceous matrix allowed to demonstrate the intrinsic activity of certain carbon materials towards phenol photodegradation, disregarding photolytic breakdown and adsorption kinetics. These tests confirmed the degradation of the fraction of pollutant retained inside the porosity of the carbons, with pseudo photochemical quantum yields for several activated carbons higher than that of photolysis under the same conditions. A mechanism to account for the intrinsic photochemical behaviour of certain carbon materials under UV light has been postulated based on the occurrence of carbon-photon interactions which could be propagated through the graphene sheets of the materials, and could reach the adsorbed molecules inside the pores.

- ESR studies of a series of carbon materials demonstrated that certain activated carbons are capable of interacting with UV light and generating reactive species ($\bullet\text{OH}$) that are effectively used in the photo-oxidation of phenol. The results showed that in the absence of inorganic impurities or semiconductor additives, this behaviour is also ascribed to the carbon matrix itself. Thus, the conventional interpretation of the enhanced photocatalytic response of semiconductor-carbon photocatalysts -so far attributed to confinement effects and minimize surface recombination of the photogenerated charge carriers in the semiconductor- should be reconsidered to account for the radicals generated when the carbons are exposed to UV light.

Furthermore, hydroxyl radicals have been detected upon the UV irradiation of a series of carbon materials (other than activated carbons) with different physico-chemical, textural and structural properties. Although more efforts are needed to fully comprehend the origin of this behaviour and the correlation between the characteristics of the carbon materials and their

photochemical and photocatalytic response, this work marks a starting point for further research in this field.

Esta memoria, y los artículos recogidos en ella, muestran los resultados del estudio realizado sobre la foto-oxidación de fenol utilizando materiales de carbono como soportes y como fotocatalizadores. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo desde diferentes perspectivas, permitiendo de esta forma dilucidar la influencia del material carbonoso en el mecanismo de fotodegradación.

A continuación se exponen las principales conclusiones que se derivan de este trabajo:

- El empleo de esferas de carbono como soporte y como modulador de la morfología del óxido de titanio, permite la obtención de composites $\text{TiO}_2\text{-C}$ y esferas huecas de TiO_2 con una elevada actividad fotocatalítica en la degradación de fenol en fase acuosa. Si bien las esferas huecas de carbono muestran unas propiedades ópticas y una respuesta electrofotocatalítica similar a la del P25, su eficiencia en la mineralización de fenol es superior a la de éste. Teniendo en cuenta el menor desarrollo cristalino de las esferas sintetizadas, este comportamiento debe atribuirse a su morfología y características texturales: la superficie esférica y mesoporosa de este material favorece la propagación de las cargas y minimiza los fenómenos de recombinación de los pares e^-/h^+ . Por otro lado y dado que los rendimientos de fotodegradación y mineralización de fenol al llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos en presencia de las muestras CSTi y HSTi son muy parecidos, parece no observarse en este caso un efecto sinérgico entre el material de carbono y el semiconductor. No obstante, la presencia de la matriz carbonosa favorece la sedimentación del fotocatalizador tras la irradiación, obteniéndose así una mayor eficiencia práctica para el material CSTi.

- Estudios del fenómeno de adsorción llevados a cabo aisladamente permiten no solo diferenciar la fracción de fenol que ha sido retenida en el interior de la red porosa de los materiales, sino también evaluar la influencia de la química superficial del carbón activado en el mecanismo de adsorción. Así, se ha determinado que mientras la fisisorción de fenol en un carbón activado depende exclusivamente de la porosidad del mismo, la disponibilidad de los planos basales va a ser determinante en el fenómeno de quimisorción. Debido a esto la incorporación de funcionalidades de tipo oxigenado en dichos bordes inhibe la quimisorción de fenol. Sin embargo, y dependiendo del grado de funcionalización alcanzado con el tratamiento de oxidación, los carbones hidrofílicos también pueden presentar una cierta contribución de quimisorción. Además un tratamiento térmico adecuado de las muestras oxidadas posibilita la recuperación de estos centros de quimisorción. Por otro lado, también se ha corroborado la existencia de co-adsorción de moléculas de agua durante el proceso de adsorción de fenol.

- La inmovilización de TiO_2 sobre un soporte carbonoso poroso acelera la velocidad y aumenta la tasa de eliminación de fenol en fase acuosa, confirmando el efecto sinérgico entre el material de carbono y el semiconductor en aplicaciones fotocatalíticas. Tras los experimentos de fotodegradación llevados a cabo con aquellos composites con un menor contenido en P25 (5-15 %)

no se detecta apenas fenol en la disolución final. Al incorporar materiales carbonosos con diferentes propiedades texturales (carbones activados y espumas de carbono) como soportes del fotocatalizador se obtuvieron tasas de eliminación de fenol similares bajo irradiación UV. Este resultado pone de manifiesto que una elevada superficie específica del soporte poroso no garantiza una mayor eficiencia de fotodegradación, sino que es más importante la presencia de una estructura porosa que favorezca la difusión del contaminante hacia las partículas de óxido de titanio inmovilizadas en la superficie del material. Por otro lado, el material de carbono no solo actúa como soporte poroso acelerando la cinética de fotodegradación debido a sus propiedades texturales, pues se observó una distribución distinta de intermedios aromáticos de degradación de fenol en los catalizadores soportados, lo que indica que la presencia del material de carbono modifica el mecanismo de la reacción de foto-oxidación de fenol. Además, en aquellos fotocatalizadores con mayor proporción de carbono se favorecen la recuperación del catalizador del medio de reacción y su posterior reutilización, como consecuencia de su rápida decantabilidad una vez finalizado el experimento,

- Experimentos de fotodegradación llevados a cabo en disolución en presencia únicamente de carbones activados con diferentes propiedades físico-químicas y texturales, indican que algunos de estos materiales presentan actividad fotocatalítica intrínseca. Este resultado da lugar a una nueva lectura del efecto sinérgico previamente observado entre ambas especies en los procesos fotocatalíticos.

- La retención del contaminante en la red porosa de algunos carbones activados y el posterior seguimiento de la reacción de foto-oxidación en el interior de la matriz carbonosa, confirman su comportamiento fotocatalítico bajo irradiación ultravioleta, descartando de este modo contribuciones de los procesos de fotólisis y adsorción al proceso de fotodegradación global. Además para algunos carbones activados se obtienen pseudo-rendimientos cuánticos superiores al determinado para la fotólisis. Estos resultados sugieren la existencia de interacciones entre la superficie del material de carbono y los fotones, dando lugar a la formación de portadores de carga que se propagarían a través de las capas grafénicas del carbón, alcanzando y degradando las moléculas de fenol pre-adsorbidas en la red porosa del carbón activado.

- Especialmente relevante es la confirmación por la técnica de RPE de la capacidad de algunos de los materiales de carbono estudiados de generar radicales hidroxilo al ser irradiados con luz UV en medio acuoso. Los resultados muestran que la generación de estas especies se produce incluso al irradiar matrices carbonosas puras. No obstante, la presencia de impurezas inorgánicas puede aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico en algunos casos. La formación de radicales con un alto poder oxidante en la superficie del material de carbono en presencia de luz UV, debe ser tomada en cuenta a la hora de explicar el efecto sinérgico observado en la fotodegradación de ciertos contaminantes al inmovilizar un semiconductor sobre un material carbonoso.

Teniendo en cuenta que el carbón activado es el adsorbente más empleado en procesos de descontaminación de aguas, estos resultados abrirían la posibilidad de llevar a cabo la degradación in-situ de los contaminantes adsorbidos en el interior de estos materiales sin la necesidad de semiconductor alguno.

Por último, debe ser tenido en cuenta que si bien esta Tesis Doctoral se ha centrado principalmente en el estudio del comportamiento fotocatalítico de carbones activados, otros materiales de carbono obtenidos a partir de diversos precursores y con diferentes propiedades físico-químicas, estructurales y texturales, también han mostrado su capacidad de formación de especies radicalarias, tales como $\bullet\text{OH}$, bajo radiación UV en medio acuoso. Los resultados expuestos en esta memoria suponen un primer paso para la posterior investigación en este campo.



6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEMA. Agencia Europea de Medio Ambiente. <http://www.eea.europa.eu/es>. Fecha último acceso: 30/04/2012.
- Al-Ekabi, H., Safarzadeh-Amiri, A., Sifton, W., Story, J., “Advanced technology for water purification by heterogeneous photocatalysis”, *International Journal of Environment and Pollution*, 1, 125-136, 1991.
- Ania, C.O., Menéndez, J.A., Parra, J.B., Pis, J.J., “Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 7-15, 2005A.
- Ania, C.O., Parra, J.B., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., “Pyrolysis of activated carbons exhausted with organic compounds”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 518-524, 2005B.
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., Pis, J.J., “Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions”, *Applied Surface Science*, 253, 5741-5746, 2007A.
- Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Pis, J.J., “Importance of hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from aqueous phase”, *Adsorption Science and Technology*, 25, 155-168, 2007B.
- Ania, C.O., Velasco, L.F., Valdés-Solís, T., “Photochemical response of carbon materials“, *Novel Carbon Adsorbents (JMD Tascon Ed.)*, Capítulo 17, Elsevier, Londres, 2012. ISBN 9780080977447
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Tello Rendón, E., Garriga i Cabo, C., González-Díaz, O., Herrera-Melián, J.A., Pérez-Peña, J., Colón, G., Navío, J.A., “TiO₂ activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation and decantability study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 161-172, 2003A.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J.M., Tello Rendón, E., Garriga i Cabo, C., González-Díaz, O., Herrera-Melián, J.A., Pérez-Peña, J., Colón, G., Navío, J.A., “TiO₂ activation by using activated carbon as a support. Part II. Photoreactivity and FTIR study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 153-160, 2003B.
- Bala, H., Yu, Y.H., Zhang, Y.S., “Synthesis and photocatalytic oxidation properties of titania hollow spheres”, *Materials Letters*, 62, 2070-2073, 2008.
- Balbuena, P.B., Gubbins, K.E., “Theoretical interpretation of adsorption behaviour of simple fluids in slit pores”, *Langmuir*, 9, 1801-1814, 1993.
- Bandosz, T.J., “Activated carbon surfaces in environmental remediation” en *Interface Science and Technology*, Academic Press, Inc. Nueva York, 2006.

- Berger, T., Lana-Villarreal, T., Monllor-Satoca, D., Gómez, R., “An electrochemical study on the nature of trap states in nanocrystalline rutile thin films”, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9936-9942, 2007.
- Bickley, R.I., González-Carreño, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R.J.D., “A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 92, 178-190, 1991.
- Blesa, M.A., “Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. 2ª edición”, Ed. Cabrero, B.S. y Blesa, M.A, CIEMAT, Madrid, 2003.
- Braslavsky, S.E., “Glossary of terms used in photochemistry. 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)”, *Pure Applied Chemistry*, 79, 293-465, 2007.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., “On the theory of the van der Waals adsorption of gases”, *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723-1732, 1940.
- Brunauer, S., “Surface Area Determination”, Ed. Everett, D.H., Ottewill, R.H., Butterworths, Londres, 70, 1970.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., “Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments”, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 265-288, 2008.
- Calvo, M., García, R., Arenillas, A., Suárez, I., Moinelo, S.R., “Carbon foams from coals. A preliminary study”, *Fuel*, 84, 2184-2189, 2005.
- Carraway, E.R., Hoffman, A.J., Hoffmann, M.R., “Photocatalytic production of H₂O₂ and organic acids on quantum-sized semiconductor colloids”, *Environmental Science and Technology*, 28, 786-793, 1994.
- Castillejos-López, E., Nevskaja, D.M., Muñoz, V., Guerrero-Ruiz, A., “On the interactions of phenol, aniline and p-nitrophenol on activated carbon surfaces as detected by TPD”, *Carbon*, 46, 870-875, 2008.
- Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D., “Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications”, *Applied Catalysis B*, 63, 60-67, 2006.
- Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T., “Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis”, *Chemosphere*, 41, 1205-1209, 2000.
- Cordero, T., Chovelon, J.M., Duchamp, C., Ferronato, C., Matos, J., “Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 227-235, 2007.

- Directiva 80/778/CEE de 15 de julio de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOCE 229/L de 30-08-1980.
- DiValentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., "Theory of carbon doping of titanium dioxide", *Chemistry of Materials*, 17, 6656-6665, 2005.
- Dubinin, M.M., "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. 5. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34, 2019-2029, 1960.
- Dubinin, M.M., "Characterization of porous solids", Ed. Greeg, S.J., Sing, K.S.W., Stoecki, H.F., Society of Chemical Industry, Londres, 1979.
- Egerton, T.A., King, C.J., "The influence of light intensity on photoactivity in TiO₂ pigmented systems", *Journal of the Oil and Colour Chemists Association*, 62, 386-391, 1979.
- EPA. Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos. <http://www.epa.gov/>. Fecha último acceso: 30/04/2012.
- E-PRTR. Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. <http://prtr.ec.europa.eu/>. Fecha último acceso: 30/04/2012.
- Evans, R., Tarazona, P., "Theory of condensation in narrow capillaries", *Physical Review Letters*, 52, 557-560, 1984.
- Faria, J.L., Wang, W., "Carbon Materials in Photocatalysis (chapter 13)", In: Ph. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley & Sons, 2009.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Elipe, A.R., Herrmann, J. M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification", *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 49-63, 1995.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J. "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis", *Water Research*, 37, 3180-3188, 2003.
- Fiege, H., Voges, H.W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., Fujita, Y., Buysch, H.J., Garbe, D., Paulus W., *Phenol Derivatives* en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (Alemania), 6ª edición (formato electrónico), Wiley-VCH, 2007.
- Figini-Albisetti, A., Velasco, L.F., Parra, J.B., Ania, C.O., "Effect of outgassing temperature on the performance of porous materials", *Applied Surface Science*, 256, 5182-5186, 2010.
- Finkelstein, E., Rosen, G.M., Rauckman, E.J., "Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: practical aspects", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 200, 1-16, 1980.

Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37-38, 1972.

Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., "TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications", BKC, Tokio, 1999.

Gallagher, P.K., "Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol 1, capítulo 4: Thermogravimetry and thermomagnetometry", Ed. Brown, M.E., Elsevier, 1998.

Garrido, J., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R., "Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons", *Langmuir*, 3, 76-81, 1987.

Gimeno, O., Carbajo, M., Beltrán, F.J., Rivas, F.J., "Phenol and substituted phenols AOPs remediation", *Journal of Hazardous Materials B*, 119, 99-108, 2005.

Grätzel, M., "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414, 338-344, 2001.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, surface and porosity", 2ª edición, Academia Press Inc., Orlando, 1982.

Guillot, A., Stoeckli, F., "Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K", *Carbon*, 39, 2059-2064, 2001.

Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 44, 8269-8285, 2005.

Hatchard, C.G., Parker, C.A., "A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 235, 518-536, 1956.

Haydar, S., Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J., Perrard, A., Joly, J.P., "Regularities in temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons", *Carbon*, 38, 1297-1308, 2000.

Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999A.

Herrmann, J.M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., Blanco, J., "Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension", *Catalysis Today*, 54, 255-265, 1999B.

Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications", *Topics in Catalysis*, 34, 49-65, 2005.

- Herrmann, J.M., "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 85-93, 2010.
- Hoffmann, A.K., Henderson, A.T., "A new stable free radical: di-*t*-butylnitroxide", *Journal of the American Chemical Society*, 86, 4671-4672, 1961.
- Hu, X., Li, G., Yu, J.C., "Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications", *Langmuir*, 26, 3031-3039, 2009.
- Hurum, D.C., Agrios, A.G., Crist, S.E., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C., "Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150, 155-163, 2006.
- Inagaki, M., Nonaka, R., Tryba, B., Morawski, A.W., "Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity", *Chemosphere*, 64, 437-445, 2006.
- Janzen, E.G., Blackburn, B.J., "Detection and identification of short-lived free-radicals by electron spin resonance trapping techniques (spin trapping). Photolysis of organo-lead, tin and mercury compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 91, 4481-4490, 1969.
- Kaneko, M., Suzuki, S., Ueno, H., Nemoto, J., Fujii, Y., "Photoelectrochemical decomposition of bio-related compounds at a nanoporous semiconductor film photoanode and their photocurrent-photovoltage characteristics", *Electrochimica Acta*, 55, 3068-3074, 2010.
- Keller, N., Rebmann, G., Barraud, E., Zahraa, O., Keller, V., "Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support", *Catalysis Today*, 101, 323-329, 2005.
- Kipling, J.J., Sherwood, J.N., Shooter, P.V., Thompson, N.R., Young, R.N., "The helium densities of some polymer carbons", *Carbon*, 4, 5-11, 1966.
- Kisch, H., "On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis", *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9588-9589, 2010.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R., "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions", *Environmental Science and Technology*, 25, 494-500, 1991.
- Korver, J.A., "Production of ash-free, active carbon", *Chemical Weekblad*, 46, 301-302, 1950.
- Kubelka, P., Munk, F., "Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche", *Zeitschrift für Technische Physik*, 12, 593-601, 1931.
- Kudo, A., Miseki, Y., "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278, 2009.

- Kuhn, H.K., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., "Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)", *Pure & Applied Chemistry*, 76, 2105-2146, 2004.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A. L., Selanec, I., "Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study", *Journal of Hazardous Materials B*, 136, 632-644, 2006.
- Laidler, K.J., "A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)", *Pure & Applied Chemistry*, 68, 149-192, 1996.
- Landsberg, P.T., *Recombination in semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N., "Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach", *Journal of Physical Chemistry*, 97, 4786-4796, 1993.
- Leary, R., Westwood, A., "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis", *Carbon*, 49, 741-772, 2011.
- Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., Maier, W.F., "Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst", *Applied Catalysis B*, 32, 215-227, 2001.
- Lide, D.R., "Handbook of Chemistry and Physics. 90th Edition", CRC Press Internet Version, 8-27, 2010.
- Lim, T.T., Yap, P.S., Srinivasan, M., Fane, A.G., "TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 1173-1230, 2011.
- Magne, P., Walker Jr., P.L., "Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol", *Carbon*, 24, 101-107, 1986.
- Mahajan, O.P., "CO₂ surface area of coals: the 25-year paradox", *Carbon*, 29, 735-742, 1991.
- Masqué, N., Pocurrull, E., Marcé, R.M., Borrull, F., "Determination of eleven priority EPA phenolics at ng L⁻¹ levels by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with UV and electrochemical detection", *Analyst*, 47, 176-182, 1993.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon", *Applied Catalysis B*, 18, 281-291, 1998.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., "Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water", *Carbon*, 37, 1870-1872, 1999.
- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M., "Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania", *Journal of Catalysis*, 200, 10-20, 2001.

- Minero, C., Catozzo, F., Pelizzetti, E., "Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions", *Langmuir*, 8, 481-486, 1992.
- Mittemeijer, E.J., Cheng, L., van der Shaaf, P.J., Brakman, C.M., Korevaar, B.M., "Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites", *Metallurgical Transactions A*, 19A, 925-932, 1988.
- Mohseni, M., "Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis", *Chemosphere*, 59, 335-342, 2005.
- Molinari, R., Lavorato, C., Poerio, T., "Performance of vanadium based catalyst in a membrane contactor for the benzene hydroxylation to phenol", *Applied Catalysis A: General*, 417-418, 87-92, 2012.
- Morawski, A.W., Janus, M., Tryba, B., Inagaki, M., Kalucki, K., "TiO₂-anatase modified by carbon as the photocatalyst under visible light", *Comptes Rendus Chimie*, 9, 800-805, 2006.
- Morelli, R., Bellobono, I.R., Chiodarolib, C.M., Alborghetti, S., "EPR spin-trapping of hydroxyl radicals onto photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide, and spin adduct competition, as a probe of reactivity with aqueous organic micropollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112, 271-276, 1998.
- Mrowetz, M., Selli, E., "Enhanced photocatalytic formation of hydroxyl radicals on fluorinated TiO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 1100-1102, 2005.
- Murov, S.L., Carmichael, I., Huy, G.L., "Handbook of photochemistry. Second Edition", Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1993.
- Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S.R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., "Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes", *Water Research*, 38, 1791-1798, 2004.
- Nevskaia, D.M., Guerrero-Ruiz, A., "Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons", *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 316-321, 2001.
- Noh, J.S., Schwarz, J.A., "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration", *Journal of Colloid Interface Science*, 130, 157-164, 1989.
- Ocampo-Pérez, R., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., "Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine", *Applied Catalysis B*, 104, 177-184, 2011.

Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M., "Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases", *Journal of Catalysis*, 203, 82-86, 2001.

Park, J.S., Choi, W., "Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO₂", *Langmuir*, 20, 11523-11527, 2004.

Parra, J.B., de Sousa, J.C., Bansal, Roop C., Pis, J.J., Pajares, J.A., "Characterization of activated carbons by BET equation. An alternative approach", *Adsorption Science & Technology*, 12, 51-66, 1995.

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Palacios, J.M., Pis, J.J., "Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste", *Journal of Alloys and Compounds*, 379, 280-289, 2004.

Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., Palacios, J.M., "Structural changes in polyethylene terephthalate (PET) waste materials caused by pyrolysis and CO₂ activation", *Adsorption Science & Technology*, 24, 439-449, 2006.

Pelizzetti, E., Serpone, N., "Photocatalysis: fundamental and applications", Wiley-Interscience, 1989.

Peterson, B.K, Walton, J.P.R.B., Gubbins, K.E., "Fluid behaviour in narrow pores", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 82, 1789-1800, 1986.

Pozzo, R.L., Baltanás, M.A., Cassano, A.E., "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art", *Catalysis Today*, 39, 219-231, 1997.

Primo, O., Rivero, M.J., Ortiz, I., Irabien, A., "Mathematical modelling of phenol photooxidation: kinetics of the process toxicity", *Chemical Engineering Journal*, 134, 23-28, 2007.

PRTR-España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es/>. Fecha último acceso: 30/04/2012.

Puma, G.L., Bonob, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., "Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper", *Journal of Hazardous Materials*, 157, 209-219, 2008.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions", *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, Marcel Dekker, 227-405, 2000.

Rajeshwar, K., "Photoelectrochemistry and the environment", *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1067-1082, 1995.

- Rodríguez, M., Abderrazik, N.B., Contreras, S., Chamarro, E., Giménez, J., Esplugas, S., "Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 131-137, 2002.
- Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., López-González, J.D., "The controlled reaction of active carbon with air at 350°C II: Evolution of microporosity", *Carbon*, 22, 123-130, 1984.
- Rodríguez-Reinoso, F., "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis", *Carbon*, 36, 159-175, 1998.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., "Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications", Academic Press, Londres, 1999.
- Sakthivel, S., Kisch, H., "Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide", *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 4908-4911, 2003.
- Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S., García-Ochoa, F., "Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97-113, 2002.
- Sellappan, R., Galeckas, A., Venkatachalapathy, V., Kuznetsov, A.Y., Chakarov, D., "On the mechanism of enhanced photocatalytic activity of composite TiO₂/carbon nanofilms", *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 337-342, 2011.
- Serp, P., Figueiredo, J.L. (Ed.), "Carbon Materials for Catalysis", John Wiley & Sons, Inc., Nueva Jersey, 2009.
- Serpone, N., Pelizzetti, E., "Photocatalysis. Fundamentals and Applications", Wiley Interscience, Nueva York, 1989.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., "Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides", *Chemistry-A European Journal*, 15, 4195-4203, 2009.
- Shen, W., Zhu, Y., Dong, X., Gu, J., Shi, J., "A new strategy to synthesize TiO₂-hollow spheres using carbon spheres as template", *Chemistry Letters*, 34, 840-841, 2005.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., "Análisis Instrumental", Ed. Mc-Graw Hill, 1993.
- Sun, X., Li, Y., "Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles", *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 597-601, 2004.

- Tanaka, K., Capule, M.F.V., Hisanaga, T., “Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action”, *Chemical Physics Letters*, 187, 73-76, 1991.
- Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., Yoneyama, H., “Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide”, *Environmental Science & Technology*, 30, 1275-1281, 1996.
- Toth, A., Novak, C., Laszlo, K., “The effect of ionic environment on the TG response of phenol loaded PET-based porous carbons”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 273-280, 2009.
- Tryba, B., Morawski, A.W., Tsumura, T., Toyoda, M., Inagaki, M., “Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity: carbon-coated anatase”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167, 127-135, 2004.
- Tryba, B., “Increase of the photocatalytic activity of TiO₂ by carbon and iron modifications”, *International Journal of Photoenergy*, artículo 721824, 1-15, 2008.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., “Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack”, *Journal of Catalysis*, 122, 178-192, 1990.
- UNE-EN 1484:1998. Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COT) y del carbono orgánico disuelto (COD), 1998.
- Velasco, L.F., Parra J.B., Ania C.O., “Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol”, *Applied Surface Science*, 256, 5254-5258, 2010.
- Velasco, L.F., Maurino, V., Laurenti, E., Gadiou, R., Vix-Guterl, C., Ania, C.O., “Exploring the self-photochemical response of carbon materials under UV light by ESR”, Extended Abstract n° 454 del Congreso Internacional Carbon 2012, Cracovia, 2012.
- Wang, W.D., Serp, P., Kalck, P., Faria, J.L., “Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 194-199, 2005.
- Wang, W., Silva, C.G., Faria, J.L., “Photocatalytic degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 470-478, 2007.
- Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W., “Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites”, *Advanced Materials*, 21, 2233-2239, 2009.
- Yu, H.T., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., “TiO₂-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 35, 12987-12991, 2007.

Yu, J.G., Wang, G.H., “Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of mesoporous titania hollow microspheres”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1147-1151, 2008.

Zhang, Y., Tang, Z.R., Fu, X., Xu, Y.J., “TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?”, *American Chemical Society Nano*, 4, 7303-7314, 2010.

Zheng, R.B., Meng, X.W., Tang, F.Q., “A general protocol to coat titania shell on carbon-based composite cores using carbon as coupling agent”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 1235-1240, 2009.





Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol

Leticia F. Velasco*, José B. Parra, Conchi O. Ania

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, P.O. 73, Oviedo 33080, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 28 December 2009

Keywords:
Photodegradation
Phenol
Activated carbon
Composite

ABSTRACT

In this work we have investigated the role of porous carbon material used as a photocatalyst and a catalyst support in the carbon/titania composite in the photodegradation of phenol, and compared the results to those of bare titanium oxide. The immobilization of titania on an activated carbon provoked acceleration of the degradation rate under UV irradiation, which is likely to be attributed to the porosity of the carbon support. The identification of the degradation intermediates detected in the solution showed that the presence of the carbon support affects the nature of phenol degradation mechanism through the formation of different intermediates. Additionally, phenol photodecomposition rate over the carbon support outperformed that attained in the carbon/titania composite, suggesting an important self-photoactivity of the carbon support.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hazardous organic compounds are one of the major causes of environmental pollution, particularly in water resources. Photocatalysis has proven to be a promising technology for the degradation of these compounds, being titania (TiO_2) the most commonly used photocatalyst because it is non-toxic, photo-stable, cheap and very efficient under ultraviolet light irradiation [1]. Whereas most studies focus on the modification and performance of titania, the use of carbon- TiO_2 composites has been scarcely explored for the photocatalytic degradation of toxic pollutants [2,3]. With regard to this, it has been shown that the mixture activated carbon (AC) and TiO_2 can have a synergistic effect on the photodegradation of organic pollutants [4,5]. Moreover, the activity of the carbon-titania composites (provided by TiO_2 particles) is also expected to have a strong dependency on the textural and chemical compositions of the carbon material, being a key factor in the performance of the resulting carbon-titania composite. The porosity of AC leads to high adsorption of pollutants on the catalyst surface, and therefore it might accelerate the process of their decomposition through the transfer of the adsorbed molecules to the surface of the photoactive titania.

The aim of this work was to investigate the carbon/ TiO_2 composites for the photodegradation of phenol in aqueous solutions, and to comprehend the role of the activated carbon properties on the performance of the studied catalysts. As a probe molecule we have selected phenol, one of the most refractory aromatic compounds frequently found in wastewaters. The

efficiency of the carbon-titania catalyst in the photo-assisted degradation of phenol in aqueous solutions was discussed in terms of the chemical and textural properties of the carbon support.

2. Experimental

2.1. Materials

We have selected a commercial activated carbon obtained from physical activation of bituminous coal -Q- as a catalyst support (particle size 0.212–0.710 mm). This carbon is characterized by a low oxygen content (ca. 2.1 wt.%) and a basic nature (point of zero charge of 8.9 pH units). The titania-carbon composite was prepared by infiltration of a suspension in ethanol of commercial titanium oxide (P25 Degussa) on the activated carbon (carbon:titania ratio 85:15) in a rotary evaporator under vacuum for 2 h. After the rotation, the solvent (ethanol) was evaporated out. The composite was labelled as QT_i. Bare TiO_2 was also used as a standard for comparison purposes. Before usage, all the samples were washed in distilled water at 60 °C, dried at 110 °C overnight and kept in a desiccator.

2.2. Characterization

Nanotexture of both the carbon support and the titania/carbon composites was characterized by N_2 (ASAP 2010, Micromeritics) and CO_2 (Tristar 3000, Micromeritics) adsorption isotherms at –196 and 0 °C, respectively. Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10^{-3} torr) at 120 °C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area, S_{BET} , and pore volumes using the density functional theory (DFT) and the DR formalism. The as-received carbon and the carbon/titania

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: leticia@incar.csic.es (L.F. Velasco).

composites were further characterized by the point of zero charge [6,7] and thermogravimetric analysis using a Setaram Labsys thermal analyzer. The instrument settings were as follows: heating rate $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and N_2 atmosphere with 50 mL min^{-1} flow rate.

2.3. Adsorption and degradation of phenol

Dark adsorption and phenol photolysis as well as photodegradation experiments were performed under the same experimental conditions, by means of kinetic studies from batch experiments at room temperature. Briefly, for adsorption in dark conditions about 1 g L^{-1} of adsorbent was placed in dark glass flasks containing 400 mL of phenol solution (in distilled non-buffered water) of the initial concentration 100 mg L^{-1} (solution pH ca. 6 units). The suspensions were stirred (100 rpm) and small aliquots of the solution ($\sim 1.5\text{ mL}$) were taken out at fixed time intervals to measure the evolution of the adsorbate concentration, using a UV spectrometer (Shimadzu 2501). The extracted samples were reintroduced in the flasks in order to avoid changes in the total volume of solution. Photocatalytic reaction conditions were optimized concerning the initial phenol concentration, catalyst loading and TiO_2/AC ratio. Experiments were carried out in a photoreactor of 400 mL aqueous solution. The UV irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (125 W), vertically suspended in a cylindrical, double-walled quartz jacket cooled by flowing water, immersed in the solution. The water cell was used to control the temperature during the experiments, preventing any overheating of the suspension due to the irradiation. At regular intervals, aliquots of the solution were extracted and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18, $125\text{ mm} \times 4\text{ mm}$), using the methanol–water mixtures as a mobile phase, and a photodiode array detector. The samples were previously filtered using regenerated cellulose filter of the mean pore size $0.45\text{ }\mu\text{m}$.

3. Results and discussion

3.1. Textural and chemical characterization of the materials

An activated carbon was used as a support of TiO_2 (15 wt.%) and as a catalyst in the photo-assisted degradation of phenol in aqueous solution. The role of the carbon support in the efficiency of phenol degradation was evaluated and discussed in terms of its textural and chemical features. For this purpose, the carbon-based catalysts along with fresh titanium oxide (P25) were characterized by means of gas adsorption (Table 1).

The N_2 adsorption isotherm of the carbon support belongs to type I/IV in the BDDT classification [8], with broad opening of the

knee at low relative pressures, which is characteristic of microporous material with wide micropores and considerable development of mesoporosity. This was further confirmed by combining the information obtained from CO_2 adsorption isotherm. The pore volume determined by CO_2 data is almost twice as low as the corresponding volume of micropores “seen” by N_2 (evaluated by the DR method in both cases), confirming that the wide microporosity of this carbon accounts for a large fraction of the overall porosity (Table 1). As expected, the immobilization of titania in the carbon matrix partially blocked the porosity of the carbon support, although the composite still displays a porous character with a relatively large pore volume and surface area. Similar observations have been reported in literature [2,4]. A deep insight reveals that the modification of the porosity affected mostly the microporosity determined by N_2 adsorption data (ca. 16% drop), whereas the narrow microporosity determined by CO_2 remained almost unaltered. This suggests that the titania did not enter the inner microporosity of the carbon support during the impregnation, remaining on the outer surface and most accessible (large) pores. Consequently, the micropores of smaller sizes remained unblocked.

As regards the surface chemistry, the values of the pH_{PZC} revealed that the basic nature of the carbon support (pH_{PZC} 8.9 units) was slightly modified after the incorporation of titania. The composite presents a more neutral value (pH_{PZC} 6.8 units) which suggests the occurrence of interactions between the graphene layers of the carbon support and titania. Although due to the synthetic route followed in the preparation of the carbon/titania composite no chemical bonding is expected between TiO_2 and the carbon support, it seems that there exists a weak interaction (likely charge transfer). In fact, pH of a suspension of the same amount of titania in water is around 3.9 units (far below 6.8 units of the composite), supporting this premise.

3.2. Phenol adsorption and photodegradation

The performance of the catalysts was evaluated by kinetic measurements under both dark and UV irradiation conditions (Fig. 1). Solution pH was around 6 units in all the experiments; under these conditions phenol molecule is mainly in a non-dissociated state ($\text{pK}_a \sim 9.1$), for which interactions between the phenol molecule and the catalysts are predominantly dispersive (non-electrostatic) [9].

In the case of pure titania (P25), the analysis of the species in solution confirmed that no phenol degradation occurs under dark conditions. Moreover, the amount of phenol adsorbed was very low (removal efficiency below 3%), which was expected given the non-porous nature of the bare catalyst (Table 1). On the other hand,

Table 1

Textural parameters of the catalysts obtained from N_2 and CO_2 adsorption isotherms at -196 and $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. Textural parameters of the catalysts after phenol removal under dark conditions and UV irradiation are also compiled for comparison.

	S_{BET} [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]	V_{TOTAL}^a [$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$]	V_{MICRO}^b [$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$]	V_{MESO}^b [$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$]	$W_0\text{ N}_2^c$ [$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$]	$W_0\text{ CO}_2^c$ [$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$]
P25	53	0.118	–	–	–	–
Q	1031	0.524	0.316	0.089	0.488	0.185
QTi	876	0.480	0.264	0.062	0.425	0.183
After phenol removal under dark conditions						
Q (dark)	812	0.406	0.242	0.065	0.447	0.167
QTi (dark)	803	0.442	0.239	0.060	0.409	0.144
After phenol removal under UV irradiation						
Q (UV)	838	0.423	0.255	0.071	0.464	0.157
QTi (UV)	763	0.412	0.229	0.054	0.392	0.146

^a Evaluated at relative pressures of 0.99.

^b Evaluated by the DFT method applied to N_2 adsorption data using the slit-shaped pore model.

^c Evaluated by the DR approach.

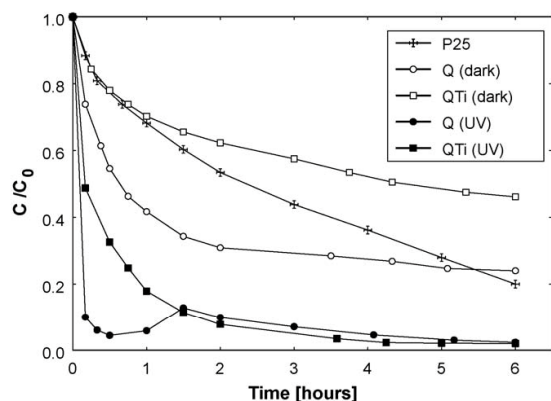


Fig. 1. Phenol concentration decay curves on the investigated catalysts under dark adsorption and UV irradiation.

when UV irradiation is applied, phenol is largely eliminated from the solution, being the removal efficiency close to 80% after 6 h of irradiation. Fitting the kinetic data of phenol disappearance from solution upon UV irradiation of P25 to the pseudo-second order kinetics model showed that the rate of phenol degradation proceeds rather slowly (Table 2). This trend was more remarkable in the early stages of the process, as inferred from the initial rate (h_0) and $t_{1/2}$ (half-life time) parameters estimated according to the equations $h = k_2 q_t^2$ [10,11] and $t_{1/2} = 1/k_2 q_t$ [11] where q_t is the total amount of phenol that disappeared from solution (either adsorbed and/or decomposed) after 6 h.

Analysis of the solution composition during irradiation of P25 indicated that as phenol concentration in solution decreases, rising amounts of p-benzoquinone (BZ) and hydroquinone (HQ) were detected (Fig. 2). BZ was the dominant intermediate at the earlier stages of the reaction, and it seemed to be decomposed as the irradiation proceeds at longer time (ca. 3 h). In the case of HQ, smaller concentrations were detected although the proportion remained somewhat constant after 2 h of irradiation. Since P25 is a non-porous material, degradation subproducts remain in the solution unless they are allowed to be further mineralized; thus they are necessarily detected in the solution.

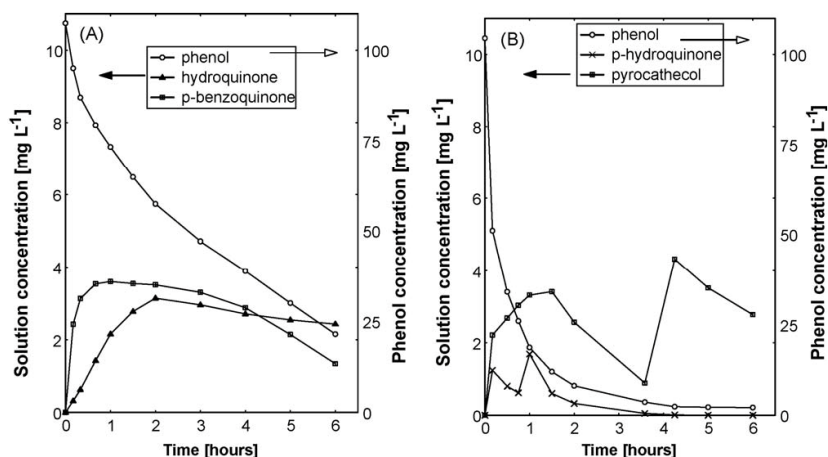


Fig. 2. Evolution of phenol decomposition intermediates upon UV irradiation on various materials investigated. (A) Commercial titania and (B) carbon/titania composite. The concentrations of the degradation intermediates are found on the left axis, while the phenol concentrations are read on the right Y-axis.

Table 2

Kinetic data of phenol disappearance (decomposition and/or adsorption) on the studied materials, obtained from fitting the experimental data to the pseudo-second order kinetic model: k_2 is the pseudo-second order rate constant; h_0 is the initial rate constant; $t_{1/2}$ is the half-life time and re is the experimental removal efficiency.

	$k_2 \times 10^4$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	r^2	h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)	re (%)
P25 (dark)	–	–	–	–	3
Q (dark)	5.38	0.999	0.0049	22.5	76
QTi (dark)	2.47	0.991	0.0019	62.3	54
P25 (UV)	0.72	0.987	0.0007	128.9	78
Q (UV)	23.9	0.999	0.023	4.2	98
QTi (UV)	6.86	0.999	0.007	13.6	98

Phenol removal efficiency in dark conditions on the carbon support Q is almost 80% after 6 h, compared to 54% in the case of the composite (QTi). Such behaviour seems reasonable, taking into account that in dark conditions no degradation occurs and the removal is exclusively due to classical adsorption on the porosity of the catalyst. This is consistent with the textural characterization of the samples, where it was shown that the immobilization of titania brought about an important decrease in the porous features of carbon support (Table 1).

Besides the removal efficiency, the textural changes induced in the titania loaded composite also affected the rate of phenol disappearance under dark conditions (Table 2), particularly during the first stages, as inferred from the threefold decrease in the half-time parameter. The overall removal rate evaluated from the pseudo-second order equation decreased almost twice in the titania loaded composite.

On the other hand, both the rate and amount of phenol disappearance increased after UV irradiation, even for the undoped carbon support. In the case of QTi composite, the rate of phenol removal upon irradiation was almost three times as fast as in dark conditions, being the reaction specially favoured at short times (half-time decreased from over 60 min to less than 14 min). The removal efficiency (that in a porous catalyst encompassing both adsorption and photodegradation) was also significantly enhanced with respect to dark adsorption, going up to 98% after 6 h of exposure to UV light in the presence of the sample QTi. Compared to P25, the rate and removal efficiency were also largely improved upon irradiation of the composite. Thus, it would seem

that the immobilization of TiO₂ on the porous carbon support boosts the photoactivity of pure titania.

The increase in the rate constant upon irradiation can be ascribed to the preferential adsorption and surface concentration of the pollutant onto the carbon porosity, followed by a spontaneous transfer from the support to the titania surface, where it is more rapidly decomposed due to the large concentration gradient between the two solid phases. In such a case, there seems to exist a synergistic effect in the composite due to the combination of the adsorption capacity of the carbon and the photoactivity of titanium oxide. Similar observations about the synergic effect of activated carbon as additive to titania in the photodegradation of organic pollutants have been described in literature [12–15].

What is more interestingly inferred from this study is that the activated carbon used as a support appears to modify the phenol photodegradation pathway, as supported by the identification and quantification of the intermediate products detected in the aqueous solution (Fig. 2). Traces of HQ and pyrocatechol (PYC) were detected after UV irradiation of QT_i sample. HQ had already been formed upon irradiation of P25 photocatalyst, although at a higher concentration (Fig. 2A). Another important difference is that HQ was only detected during the first couple of hours during the irradiation of QT_i, whereas in the case of bare titania its concentration remained somewhat constant up to 3 h and then started to fall at a slow rate. The second intermediate product detected during the irradiation of P25 -BZ- was not detected in the solution at any time when the sample QT_i was irradiated. Nevertheless, this does not prove that it is not formed; as the composite exhibits large surface area and pore volumes (partially inherited from the porous carbon support), it is reasonable to expect that a fraction of the degradation compounds is retained (adsorbed) inside the pores. As mentioned above, in the case of TiO₂ all degradation intermediates may be detected in the solution because this is non-porous material.

Additionally, traces of a new intermediate (PYC) were quantified in the solution when the carbon/titania composite is used as a photocatalyst. These results suggest that the presence of a porous carbon matrix plays a more complex role in the phenol photodegradation mechanism through the formation of different intermediates. Thus, it seems though despite titania immobilization on the carbon is carried out by physical mixture, the weak interactions occurring between the carbon surface and the titania (supported by the slight change in the pH_{pzc} in the composite) are capable of altering the mechanism of phenol photodegradation. The evidence of different phenol oxidation mechanisms which proceed through the formation of various intermediates (including PYC, HQ, or BZ) has already been proposed in literature [16,17].

The outstanding role of the activated carbon support in the modification of the degradation pathway in the presence of the activated carbon material was further confirmed by investigating the removal kinetics of the carbon support under dark and UV irradiation conditions.

The first remarkable difference is that none of the intermediates observed when using the composite or P25 as photocatalysts (neither PYC, HQ nor BZ) are now detected in the solution. In fact, no additional compounds (except phenol) were detected, although we cannot discard the formation of smaller degradation intermediates (such as short alkyl chain organic acids) that are not detected by reverse-phase HPLC in a standard C18 column. This finding may be most likely due to the large porosity of the carbon support (Table 1), so that phenol and/or any intermediate compound would be retained (adsorbed) in its porous network. What seems interesting to be mentioned is that phenol removal efficiency increased significantly, going from 76% in dark conditions up to 98% after UV exposure. Moreover, the rate of phenol disappearance is also largely accelerated after irradiation: the rate

of phenol adsorption on the carbon support (given by k_2 constant under dark conditions) is four times as low as the rate of phenol degradation (estimated by k_2 constant under UV irradiation).

Thus it is evident that the as-received activated carbon -Q- presents a high self-photoactivity towards phenol decomposition, larger than that of P25. Based on the intrinsic photoactivity of titanium oxide and on the measured self-photoactivity of the carbon support, it seemed reasonable to expect larger removal efficiencies when irradiating the composite. However, it was not the case and the photoactivity of the carbon support is larger than that of the carbon/titania composite (removal efficiency is similar but degradation rate is faster in the carbon support). The possible cumulative or synergistic effect on the removal efficiency due to the photoactivity of titania and the carbon support does not seem to rule this system. On the contrary, the immobilization of titania counteracts the self-photoactivity of the carbon support under irradiation (antagonist effect). This is clearly observed at short reaction times (Fig. 1).

Such behaviour may be attributed to two factors: drop in the porosity of the composite, and blockage of the photoactive centers in the carbon support after immobilization of titania. It may happen that the titania covering the carbon surface in the QT_i sample prevents the UV irradiation from accessing the carbon photoactive sites, thus inhibiting the carbon self-photoactivity.

Keeping this in mind, the performance of the composite under UV irradiation could be explained in two ways: a synergistic effect of the carbon support that enhances the photoactivity of P25 or in terms of an inhibition of the self-activity of the activated carbon support caused by the immobilization of TiO₂. In the latter case, the negative impact on the carbon self-photoactivity applied at short times (below 1.5 h of irradiation), is somehow neutralized at longer times (above 3 h) probably by the inorganic oxide. Although the synergic effect of carbon on the activity of titania is well documented in literature [2,4,12], this antagonist effect has not been reported so far.

It should be also mentioned that a detailed analysis of the carbon chemical composition revealed a large ash content (ca. 11 wt.%). Consequently, we cannot neglect additional contribution of the mineral matter to the photodegradation of phenol. For this reason, a thorough analysis of the inorganic species that compose the carbon ash is being the subject of our current investigations.

The analysis of the textural features of the carbon materials after being subjected to dark adsorption and UV irradiation (dark and UV series in Table 1) provides an interesting viewpoint of the phenol disappearance process. As a general rule, there is a subterfuge trend in the sense that though the removal efficiency after UV irradiation is much larger than in dark conditions, the textural properties of the exhausted materials do not follow the same logic.

The porosity of the carbon support after phenol removal under UV irradiation seems to be somewhat less blocked than that after dark adsorption. The surface area and pore volumes in the Q(UV) sample are rather close compared to those of Q (dark) sample (small differences in the calculated values are within the limits of the error of the gas adsorption data). This is rather surprising taking into account that the removal efficiency in the former is 1.3 times larger upon irradiation. (This suggests that under UV irradiation, the degradation compounds that would be retained in the pores are either smaller molecules that cause a lower blockage of the porosity, or they are present at lower concentration therefore the drop in porosity is quantitatively lessened).

Conversely, the trend observed for the carbon/titania composite is different. In this case, again the values of the textural parameters are very close, although smaller for the sample which has been irradiated under UV light (Table 1). The removal efficiency of the composite is still larger under UV irradiation than in dark

conditions; therefore this suggests that the degradation compounds are either present at higher concentration causing a more pronounced blockage of the pores in the QTi (UV) sample, or they are larger molecules (which could be due to an incomplete or less quantitative mineralization of phenol).

4. Conclusions

In this study we have shown that nature of a porous carbon used as a photocatalyst and a support for immobilization of titania plays an outstanding role in the mechanism of phenol photodegradation. Compared to bare titania, new intermediate subproducts are detected in the presence of the carbon support (carbon/titania composite), confirming that the carbon matrix promotes the photodegradation of phenol through a different mechanism. The rate of the process is also largely accelerated in the presence of the carbon support; the performance mostly depends on the textural and chemical features of the carbon.

Indeed, although titania immobilization on the carbon support is carried out by physical mixture, measurement of pH_{PZC} suggests the occurrence of weak interactions between the carbon surface and the titania, which provokes the enhancement in the photodegradation of phenol. The selected activated carbon support exhibits a large self-photoactivity, which is greatly suppressed by the immobilization of titania on the composite. In this case, besides the synergistic effect of carbon over the photodegradation activity of titania, there is an antagonistic effect of the inorganic oxide over the photoactivity of the carbon support.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish MICINN (CTM2008-01956). COA is grateful to the Spanish MEC for the Ramon y Cajal Research Contract. LFV is grateful to CSIC for the JAE predoctoral fellowship.

References

- [1] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membranes for environmental applications, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 60–67.
- [2] B. Tryba, A.W. Morwski, M. Inagaki, Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 427–433.
- [3] C.G. Silva, W. Wang, J.L. Faria, Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 181 (2006) 314–324.
- [4] B. Tryba, Photocatalytic activity of TiO_2 by carbon and iron modifications, *Int. J. Photoenergy* 721824 (2008) 1–15.
- [5] X. Zhang, X. M. Zhou, L. Lei, TiO_2 photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon, *Carbon* 44 (2006) 325–333.
- [6] J.S. Noh, J.A. Schwarz, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interf. Sci.* 130 (1989) 157–164.
- [7] C.O. Ania, B. Cabal, J.B. Parra, J.J. Pis, Importance of the hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from the aqueous phase, *Adv. Sci. Technol.* 25 (2007) 155–168.
- [8] B. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732.
- [9] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chem. Phys. Carbon* 27 (2000) 227–405, Marcel Dekker.
- [10] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 681–689.
- [11] W.-T. Tsai, C.-W. Lai, T.-Y. Su, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater. B* 134 (2006) 169–175.
- [12] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 281–291.
- [13] Y. Ao, J. Xu, X. Shen, D. Fu, C. Yuan, Magnetically separable composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 295–300.
- [14] T. Cordero, J.M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO_2 on H-type activated carbons, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 227–235.
- [15] S.X. Liu, X.Y. Chen, X. Chen, A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 257–263.
- [16] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. Garcia-Ochoa, Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 4866–4878.
- [17] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. Garcia-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97–113.



A partir de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral se han realizado las siguientes contribuciones a congresos nacionales e internacionales:

• **Keynote:**

1. Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO, “Evidences of photocatalytic activity of activated carbons under UV irradiation”, *International Carbon Conference 2011*, Shanghai, China, 24-29 Julio 2011.

• **Comunicaciones orales:**

1. Figini-Albisetti A, Velasco LF, Parra JB, Siperstein FR, Ania CO, “Effect of outgassing temperature on the textural characterization of porous materials”, International Symposium on effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on solids, *ISSHAC 2009*, Kazimierz Dolny, Polonia, 5-11 Julio 2009.

2. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Importancia de la temperatura de desgasificación de materiales porosos”, X Reunión del Grupo Español del Carbón, *X GEC*, Gerona, España, 9-12 Mayo 2010.

3. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Estudio del comportamiento fotocatalítico de un carbón activado”, X Reunión del Grupo Español del Carbón, *X GEC*, Gerona, España, 9-12 Mayo 2010.

4. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons”, 10th Fundamentals of Adsorption, *FOA 10*, Awaji, Hyogo, Japón, 23-28 Mayo 2010.

5. Velasco LF, Parra JB, Fonseca IM, Ania CO, Lima JC, “Estudio del comportamiento fotocatalítico de carbones activados de distinta naturaleza”, XXXV Reunión Ibérica de Adsorción, *XXXV RIA*, Lisboa, Portugal, 8-10 Septiembre 2010.

6. Velasco LF, Dentzer J, Gadiou R, Parmentier J, Vix-Guterl C, Ania CO, “Synthesis of TiO₂/C core-shell composites for the photodegradation of organic compounds”, *International Carbon Conference 2011*, Shanghai, China, 24-29 Julio 2011.

7. Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO, “Self-photocatalytic activity of activated carbons under UV irradiation: role of carbon chemical features”, International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, *CESEP'11*, Vichy, Francia, 25-29 Septiembre 2011.

8. Velasco LF, Carmona RJ, Ania CO, “Exploring phenol adsorption interactions on carbon surfaces”, *PRECARB-12*, Surface chemistry and performance of carbon materials, Budapest, Hungría, 15-16 Junio 2012.

9. Velasco LF, Parra JB, Fonseca IM, Lima JC, Ania CO, “Photo-oxidation performance of activated carbons with modified surface chemistry”, *International Carbon Conference 2012*, Cracovia, Polonia, 17-22 Junio 2012.

10. Velasco LF, Maurino V, Laurenti E, Gadiou R, Vix-Guterl C, Ania CO, “Exploring the self-photochemical response of carbon materials under UV light by EPR”, *International Carbon Conference 2012*, Cracovia, Polonia, 17-22 Junio 2012.

11. Haro M, Velasco LF, Ania CO, “Photo-electrochemical properties of carbon-semiconductor films”, *International Carbon Conference 2012*, Cracovia, Polonia, 17-22 Junio 2012.

12. Velasco LF, Parra JB, Fonseca IM, Lima JC, Ania CO, “Experimental evidence of photoinduced reactions occurring on activated carbons”, *XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry*, Coímbra, Portugal, 15-20 Julio 2012.

13. Velasco LF, Carmona RJ, Ania CO, “Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons: applications to the regeneration of the spent adsorbent”, *XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción, XXXVII RIA*, Sevilla, España, 12-14 Septiembre 2012.

• **Comunicaciones en panel:**

1. Velasco LF, Fernandez IMD, Daniel CIL, Vital J, Lima JC, Parra JB, Ania CO, Fonseca IM, “Effect of activated carbon properties on the photodegradation of phenol”, *International Carbon Conference 2009*, Biarritz, Francia, 14-19 Junio 2009.

2. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol”, *International Symposium on effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on solids, ISSHAC 2009*, Kazimierz Dolny, Polonia, 5-11 Julio 2009.

3. Velasco LF, Ania CO, Parra JB, “Degradación fotocatalítica del fenol con TiO₂ soportado en carbón activado”, *XXXII Reunion Bienal de la RSEQ*, Oviedo, España, 13-18 Septiembre 2009.

4. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, Lima JC, Fonseca IM, “Estudio de los intermedios de reacción en la fotodegradación de fenol con carbones activados: adsorción y fotodescomposición”, *X Reunión del Grupo Español del Carbón, X GEC*, Gerona, España, 9-12 Mayo 2010.

5. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “An insight to the self-photoactivity of a carbon adsorbent: role of mineral matter composition”, *10th Fundamentals of Adsorption, FOA 10*, Awaji, Hyogo, Japón, 23-28 Mayo 2010.

6. Velasco LF, Parra JB, Fonseca IM, Ania CO, Lima JC, “Photocatalytic behaviour of activated carbons”, *XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, Ferrara, Italia, 11-16 Julio 2010.

7. Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Mecanismos de adsorción de fenol en carbones activados de distinta naturaleza”, *XXXV Reunión Ibérica de Adsorción, Lisboa, XXXV RIA*,

Portugal, 8-10 Septiembre 2010.

8. Velasco LF, Parra JB, Tsyntsarski B, Petrova B, Budinova T, Petrov N, Ania CO, “Porosity development on carbon foams prepared from modified coal tar pitch”, International Symposium on the Characterisation of Porous Solids, *COPS 9*, Dresden, Alemania, 5-8 Junio 2011.

9. Hobeika N, Velasco LF, Schneider R, Balan L, Ania CO, “Photocatalytic activity of ZnO quantum dots immobilized on a carbon support”, International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, *CESEP'11*, Vichy, Francia, 25-29 Septiembre 2011.

10. Schlienger, S, Parmentier J, Gadiou R, Vix-Guterl C, Velasco LF, Parra JB, Ania CO, “Phenol photodegradation in aqueous solution by ordered mesoporous TiO₂/C nanocomposites prepared by evaporation induced self-assembly process”, International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, *CESEP'11*, Vichy, Francia, 25-29 Septiembre 2011.

11. Velasco LF, Dentzer J, Gadiou R, Parmentier J, Vix-Guterl C, Ania CO, “Photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂/C core-shell composites”, International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, *CESEP'11*, Vichy, Francia, 25-29 Septiembre 2011.

12. Velasco LF, Balan L, Schneider R, Ania CO, “Photocatalytic behaviour of nanosized carbon/ZnO composites”, *International Carbon Conference 2012*, Cracovia, Polonia, 17-22 Junio 2012.

