

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

MATERIALES DE CARBONO COMO ADITIVOS DE  
FOTOCATALIZADORES DE WOLFRAMIO PARA LA  
OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES BAJO LUZ SOLAR

---

TESIS DOCTORAL

Rocío Jiménez Carmona

Octubre 2016





UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

MATERIALES DE CARBONO COMO ADITIVOS DE  
FOTOCATALIZADORES DE WOLFRAMIO PARA LA  
OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES BAJO LUZ SOLAR

---

TESIS DOCTORAL

M<sup>a</sup> Concepción Ovín Ania  
Leticia Fernández Velasco







## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

<b>1.- Título de la Tesis</b>	
Español: Materiales de carbono como aditivos de fotocatalizadores de wolframio para la oxidación de contaminantes bajo luz solar.	Inglés: Carbon materials as additives to tungsten photocatalysts for the oxidation of pollutants using simulated solar light.
<b>2.- Autora</b>	
Nombre: Rocío Jiménez Carmona	DNI:
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales (RD 1393)	
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 la rodamina B, un compuesto orgánico peligroso, usada como colorante y comúnmente presente en las aguas residuales de origen industrial. Con el objetivo de obtener fotocatalizadores activos en el espectro visible, se ha estudiado el efecto de la incorporación de materiales de carbono con propiedades diversas como aditivos en semiconductores de wolframio. Así, se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica bajo radiación visible de fotocatalizadores  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$  y  $\text{WO}_3/\text{C}$ . Los resultados obtenidos muestran como el método de síntesis de los fotocatalizadores mixtos, así como la cantidad de aditivo carbonoso empleado, son factores clave en su rendimiento fotocatalítico, y deben optimizarse en función del semiconductor empleado. Además, la naturaleza de los materiales de carbono va a determinar las propiedades ácido-base, texturales y ópticas del fotocatalizador resultante, siendo por tanto de suma importancia en el rendimiento global del proceso de fotodegradación. La química superficial del fotocatalizador determina el mecanismo preferencial de fotooxidación de la rodamina B. Así, mientras el empleo de aditivos de carbono ácidos favorece la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador y su posterior degradación a través de un proceso de fotosensibilización, la adición de materiales de carbono básicos hace que predomine el mecanismo fotocatalítico. Además, la fotoactividad intrínseca de los materiales de carbono empleados como aditivos también contribuye a la mejora del rendimiento fotocatalítico de los semiconductores de wolframio. El estudio y control de todas las variables anteriormente mencionadas ha hecho posible la obtención de fotocatalizadores híbridos con propiedades óptimas para la degradación de rodamina B bajo radiación solar.

### RESUMEN (en Inglés)

In this work, heterogeneous photocatalysis has been investigated as an alternative to conventional treatments for degradation of rhodamine B, a hazardous organic compound used as a colorant and commonly present in industrial wastewaters. In order to obtain high performance photocatalysts under visible light, carbon materials with varied properties were used as additives to tungsten semiconductors. Hence, the synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$  and  $\text{WO}_3/\text{C}$ , were carried out. The results obtained showed that both the synthesis route and the amount of carbon additive are key factors in the photocatalytic performance exhibited by the binary semiconductor/carbon photocatalyst, and should be optimized for each semiconductor. Furthermore, the nature of the carbon material used as additive strongly influences the optical, textural and surface features of the resulting photocatalysts, and thus determines the global efficiency of the photodegradation



Vicerrectorado de Organización  
Académica  
Universidad de Oviedo



process. In this regard, it was also observed that the prevailing photooxidation mechanism of rhodamine B depends on the surface chemistry of the photocatalyst. Thus, acidic carbon additives favour degradation of the studied dye via coupled photosensitization and photocatalytic mechanisms. Contrarily, in carbon materials of basic nature, and due to the weak interactions between the pollutant and the surface of photocatalysts, the degradation occurred predominantly via the photocatalytic process. On the other hand, the self photoactivity exhibited by the carbon materials used as additives also contributed to the enhancement of the photoconversion of rhodamine B, due to their ability to generate O-radical species under illumination in aqueous suspensions. A thorough study and control of the above mentioned variables has pointed out that the use of carbon materials as additives to tungsten-based photocatalysts offers new possibilities in the water treatment processes.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES.**

## ÍNDICE

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tablas.....	VII
Lista de Símbolos y Abreviaturas.....	IX
Agradecimientos.....	XIII
Abstract.....	XVII
Resumen.....	XIX
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. AGUAS CONTAMINADAS, UN PROBLEMA ECOLÓGICO Y SOCIAL A NIVEL MUNDIAL.....	3
1.1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES; UN NUEVO PELIGRO PARA EL AGUA.....	6
1.1.1.1. RODAMINA B Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.....	8
1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.....	9
1.2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	11
1.2.2. APROVECHAMIENTO DEL ESPECTRO SOLAR EN FOTOCATÁLISIS.....	14
1.2.3. SEMICONDUCTORES.....	16
1.2.3.1. TUNGSTANATO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ).....	19
1.2.3.2. ÓXIDO DE TUNGSTENO ( $\text{WO}_3$ ).....	21
1.2.4. FOTOCATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO.....	23
1.2.4.1. MATERIALES DE CARBONO COMO SOPORTES DE SEMICONDUCTORES.....	24
1.2.4.2. SEMICONDUCTOR DOPADO CON CARBONO.....	27
1.2.4.3. MATERIALES DE CARBONO COMO FOTOCATALIZADORES.....	28
<b>2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.....</b>	<b>31</b>
2.1. OBJETIVOS.....	33
2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA.....	34
<b>3. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
3.1. MATERIALES.....	39
3.1.1. SEMICONDUCTORES.....	39
3.1.1.1. TUNGSTANATO DE BISMUTO.....	39



3.1.1.2. ÓXIDO DE TUNGSTENO.....	40
3.1.2. MATERIALES DE CARBONO.....	41
3.1.2.1. HIDROCHAR DE CARBONO.....	41
3.1.2.2. CARBÓN ACTIVADO.....	41
3.1.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO.....	41
3.1.3. FOTOCATALIZADORES MIXTOS SEMICONDUCTOR/CARBONO.....	42
3.1.4. CONTAMINANTE.....	42
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	43
3.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.....	44
3.2.1.1. DENSIDAD REAL.....	45
3.2.1.2. ADSORCIÓN DE GASES O VAPORES.....	46
• Ecuación BET.....	49
• Ecuación de Dubinin-Radushkevich.....	50
• Método Barret, Joyner y Halenda.....	51
• Método DFT.....	52
3.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	53
3.2.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	54
3.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	54
3.2.2.3. pH DEL PUNTO DE CARGA CERO.....	56
3.2.2.4. VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA.....	57
3.2.2.5. ADSORCIÓN DE AMONIACO.....	58
3.2.2.6. ANÁLISIS TÉRMICO.....	59
3.2.2.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	60
3.2.2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	61
3.2.2.9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.....	62
3.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	63
3.3.1. FUENTE DE RADIACIÓN.....	63
3.3.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN.....	65
4. RESULTADOS.....	67
4.1. CATALIZADORES $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$ .....	69
4.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.....	69

4.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	76
4.1.2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA.....	76
4.1.2.2. MORFOLOGÍA.....	78
4.1.2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS.....	81
4.1.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.....	85
4.1.3. ENSAYO DE FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA B.....	88
4.1.3.1. FOTÓLISIS.....	91
4.1.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	93
4.1.3.3. ESTUDIO DE LA CARGA DE CATALIZADOR.....	97
4.1.3.4. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE CONTAMINANTE.....	100
4.1.3.5. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS.....	102
4.1.3.6. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE CARBONO.....	110
4.2. CATALIZADORES WO <sub>3</sub> /C.....	116
4.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.....	116
4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	122
4.2.2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA.....	122
4.2.2.2. MORFOLOGÍA.....	128
4.2.2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS.....	130
4.2.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.....	133
4.2.3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA B.....	137
4.2.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	137
4.2.3.2. ESTUDIO DE LA CARGA DE CATALIZADOR.....	139
4.2.3.3. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE CONTAMINANTE.....	142
4.2.3.4. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS.....	143
4.2.3.5. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE CARBONO.....	147
5. CONCLUSIONES.....	153
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
ANEXO I.....	187
ANEXO II.....	193
ANEXO III PUBLICACIONES.....	201
ANEXO IV CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.....	273



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Principales vías de contaminación de las aguas [Adaptación BARCELÓ, 2007].....	4
<b>Figura 1.2.</b> Emisiones contaminantes a las aguas en a) España y b) Asturias [Adaptación PRTR ESPAÑA, 2014].....	6
<b>Figura 1.3.</b> Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal a tratar [Adaptación de BLESA, 2003].....	10
<b>Figura 1.4.</b> Representación de a) el proceso de fotocátalisis heterogénea en un semiconductor tipo n y, b) posición de las bandas de conducción y valencia de diversos semiconductores.....	13
<b>Figura 1.5.</b> Representación del espectro de radiación solar [REQUENA, 2016].....	15
<b>Figura 1.6.</b> Representación del diagrama de bandas de un semiconductor intrínseco, y de un extrínseco tipo n y tipo p, incluyendo el nivel de Fermi ( $E_F$ ) y los niveles discretos de energía de los átomos donadores ( $E_d$ ) y aceptores ( $E_a$ ).....	18
<b>Figura 1.7.</b> Estructura cristalina del BWO, mostrando las capas de octaedros $WO_6$ inclinados y las capas $Bi_2O_2$ distorsionadas [MURCIA-LÓPEZ, 2013].....	19
<b>Figura 1.8.</b> Proceso de crecimiento de las nanoláminas de BWO y formación de una superestructura 3D tipo flor [AMANO, 2008].....	20
<b>Figura 1.9.</b> Algunas estructuras cristalinas del $WO_3$ [Adaptación RODRIGUEZ PÉREZ, 2014].....	22
<b>Figura 1.10.</b> Roles de los materiales de carbono en fotocátalisis [Adaptación ANIA, 2012].....	24
<b>Figura 1.11.</b> Mecanismo basado en a) la separación de cargas en presencia del material de carbono y b) la actuación del material de carbono como fotosensibilizador [Adaptación DE VELASCO, 2012 C].....	26
<b>Figura 3.1.</b> Imagen del $Bi_2WO_6$ (derecha) y del $WO_3$ (centro) obtenidos por síntesis hidrotermal, y del $WO_3$ comercial (izquierda).....	40
<b>Figura 3.2.</b> Estructura química y espectro UV-Visible de la Rodamina B.....	43
<b>Figura 3.3.</b> Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC.....	45
<b>Figura 3.4.</b> Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases [THOMMES, 2015].....	47
<b>Figura 3.5.</b> Isothermas de adsorción de amoníaco en el semiconductor BWO.....	58
<b>Figura 3.6.</b> Mecanismo de atrapamiento de radicales hidroxilo con DMPO para su detección y cuantificación por espectroscopia de resonancia paramagnética (RPE).....	63

<b>Figura 3.7.</b> Espectro de emisión de la lámpara empleada en los ensayos fotocatalíticos.....	64
<b>Figura 4.1.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C del Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> (300-800 °C).....	70
<b>Figura 4.2.</b> Imágenes SEM del BWO calcinado a diversas temperaturas: a) 300 °C; b) 400 °C; c) 500 °C; d) 700 °C; e) 800 °C.....	72
<b>Figura 4.3.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores BWO/C sintetizados: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotermal (serie SH).....	73
<b>Figura 4.4.</b> Distribución de tamaño de poro, obtenida tras la aplicación del método BJH, empleando la ecuación de Halsey para evaluar el espesor de la capa adsorbida, de los fotocatalizadores mixtos BWO/C a) Mezcla física y b) Síntesis Hidrotermal.....	76
<b>Figura 4.5.</b> Difractograma del Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> antes y después de la calcinación a temperaturas entre 300-800 °C. Los símbolos muestran la asignación del patrón de difracción a la fase ruselita.....	77
<b>Figura 4.6.</b> Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores mixtos BWO/C sintetizados mediante: a) Mezcla física (serie MF), b) Síntesis hidrotermal (serie SH), y c) los materiales de carbono utilizados como aditivo.....	78
<b>Figura 4.7.</b> Formas evolucionadas de las micro/nano estructuras de Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> preparadas a diferentes valores de pH y/o surfactantes [Adaptación, ZHANG, 2011].....	79
<b>Figura 4.8.</b> Imágenes SEM del BWO: a y b) Sin calcinar y c) Calcinado a 300 °C.....	80
<b>Figura 4.9.</b> Imágenes SEM de los fotocatalizadores mixtos BWO/C.....	80
<b>Figura 4.10.</b> Imágenes SEM del fotocatalizador mixto BWO/CNT MF.....	81
<b>Figura 4.11.</b> Representación de a) los espectros de absorción del BWO y BWO calc y b) del ajuste de la representación de Kubelka-Munk del espectro experimental del BWO calc.....	82
<b>Figura 4.12.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores BWO/C: a) Mezcla física y b) Síntesis hidrotermal.....	84
<b>Figura 4.13.</b> Imágenes de los fotocatalizadores mixtos BWO/C sintetizados.....	85
<b>Figura 4.14.</b> Curvas de protonación de a) Aditivos de carbono, BWO y BWO calc; b) BWO/C MF y BWO/C SH.....	87
<b>Figura 4.15.</b> Cantidad de NH <sub>3</sub> quimisorbido por los distintos fotocatalizadores mixtos.....	88
<b>Figura 4.16.</b> Procesos de fotosensibilización de un colorante bajo radiación visible [MÚJICA LÓPEZ, 2013].....	89

<b>Figura 4.17.</b> Esquema del mecanismo de fotodegradación de la RoB [MÚJICA LÓPEZ, 2013].....	90
<b>Figura 4.18.</b> Ejemplo de la decoloración secuencial asociada al proceso de fotodegradación de la RoB.....	91
<b>Figura 4.19.</b> Evolución de la conversión de RoB con el tiempo en los ensayos de fotólisis.....	92
<b>Figura 4.20.</b> Cromatograma obtenido del experimento de fotólisis de la disolución de rodamina B de 10 mg/dm <sup>3</sup> tras 60 min de irradiación.....	93
<b>Figura 4.21.</b> Evolución de la conversión de RoB con el tiempo, en ensayos fotocatalíticos con el BWO calcinado a distintas temperaturas.....	94
<b>Figura 4.22.</b> Termogramas en N <sub>2</sub> y aire, de los materiales de carbono empleados como aditivos: a) Hidrochar (HC); b) Carbón activado (CV); c) Nanotubos de carbono (CNT); d) Carbón activado (CVH8).....	96
<b>Figura 4.23.</b> Espectros de reflectancia difusa de soluciones con cargas de BWO comprendidas en un rango entre 0,125 y 3 g/dm <sup>3</sup> .....	98
<b>Figura 4.24.</b> Variación de la reflectancia proporcionada por disoluciones de BWO con cargas 0,125 y 3 g/dm <sup>3</sup> a $\lambda$ : 600 nm.....	99
<b>Figura 4.25.</b> Perfil de la actividad fotocatalítica de la rodamina B con el BWO calc a cargas de 0,5 y 1 g/dm <sup>3</sup> .....	100
<b>Figura 4.26.</b> Evolución del perfil de fotodegradación para para distintas concentraciones iniciales de rodamina B, empleando como catalizador BWO 1g/dm <sup>3</sup> .....	102
<b>Figura 4.27.</b> Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos preparados mediante a) Mezcla física y b) Síntesis hidrotermal.....	103
<b>Figura 4.28.</b> Evolución de los intermedios N-deetilados tras la irradiación del BWO y de los fotocatalizadores mixtos BWO/C de la serie SH.....	105
<b>Figura 4.29.</b> Diagrama de distribución de especies de la rodamina B.....	106
<b>Figura 4.30.</b> Evolución del espectro de absorción de la rodamina B durante la fotodegradación con el fotocatalizador BWO/HC SH.....	107
<b>Figura 4.31.</b> Decoloración de la disolución de rodamina B tras su irradiación durante 60 minutos en presencia de BWO/HC SH.....	108
<b>Figura 4.32.</b> Representación de a) los espectros RPE de algunos fotocatalizadores mixtos de la serie MF y b) intensidad de la señal emitida por los radicales OH.....	109
<b>Figura 4.33.</b> Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos preparados	

mediante síntesis hidrotérmal con variación del porcentaje de material de carbono añadido a) Hidrochar (HC) y b) Carbón activado ácido (CV).....	111
<b>Figura 4.34.</b> Imágenes SEM de los fotocatalizadores preparados con un 5% de aditivo de carbono (muestras BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH). Las flechas indican la presencia partículas de BWO con morfología diferente (láminas, partículas agregadas).....	112
<b>Figura 4.35.</b> Mapeo SEM-EDX de los fotocatalizadores preparados con un 5% de aditivo de carbono (muestras BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH), indicando la dispersión de Bi, W y C en las regiones exploradas.....	113
<b>Figura 4.36.</b> Distribución del tamaño de poro de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH a) BWO/HC y BWO/HC5 y b) BWO/CV y BWO/CV5.....	115
<b>Figura 4.37.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores BWO/C de la serie SH sintetizados con un 2 y 5% en peso de a) Hidrochar (HC) y b) Carbón CV.....	116
<b>Figura 4.38.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C del a) WO <sub>3</sub> mon y b) WO <sub>3</sub> hex calcinados a 300, 500 y 700 °C.....	117
<b>Figura 4.39.</b> Imágenes SEM del a) WO <sub>3</sub> mon, b) WO <sub>3</sub> mon 500 °C, c) WO <sub>3</sub> mon 700 °C, d) WO <sub>3</sub> hex, e) WO <sub>3</sub> hex 500 °C y f) WO <sub>3</sub> hex 700 °C.....	119
<b>Figura 4.40.</b> Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores WO <sub>3</sub> /C sintetizados: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotérmal (serie SH).....	121
<b>Figura 4.41.</b> Distribución de tamaño de poro, obtenida tras la aplicación del método BJH, empleando la ecuación de Halsey para evaluar el espesor de la capa adsorbida, de los fotocatalizadores mixtos WO <sub>3</sub> /C preparado por a) Mezcla física y b) Síntesis Hidrotérmal.....	122
<b>Figura 4.42.</b> Representación de a) unidad octaédrica WO <sub>3</sub> que conforma la estructura cristalina y b) posibles estados en los que puede encontrarse la superficie del WO <sub>3</sub> [Adaptación KUZMIN, 1998].....	124
<b>Figura 4.43.</b> Representación en el plano xy de las estructuras cristalinas a) monoclinica y b) hexagonal del WO <sub>3</sub> [Adaptación de ADHIKARI,2015].....	125
<b>Figura 4.44.</b> Difractograma del WO <sub>3</sub> mon antes y después de la calcinación a temperaturas entre 300-900 °C, Los símbolos muestran la asignación del patrón a la estructura monoclinica.....	126
<b>Figura 4.45.</b> Difractograma del WO <sub>3</sub> hex, antes y después de la calcinación a	

	temperaturas entre 300-700 °C, Los símbolos muestran la asignación del patrón a las estructuras monoclinica, hexagonal y a la fase $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ .....	127
<b>Figura 4.46.</b>	Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ sintetizados mediante: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotermal (serie SH).....	128
<b>Figura 4.47.</b>	Imágenes SEM de a) $\text{WO}_3$ mon y b) $\text{WO}_3$ hex.....	129
<b>Figura 4.48.</b>	Imágenes SEM de los fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ .....	130
<b>Figura 4.49.</b>	Representación de a) los espectros de absorción del $\text{WO}_3$ mon y $\text{WO}_3$ hex y b) del ajuste de la representación de Kubelka-Munk del espectro experimental de ambos materiales.....	131
<b>Figura 4.50.</b>	Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores $\text{WO}_3/\text{C}$ : a) Mezcla física y b) Síntesis hidrotermal.....	132
<b>Figura 4.51.</b>	Curvas de protonación de a) $\text{WO}_3$ mon y $\text{WO}_3/\text{C}$ MF; b) $\text{WO}_3$ hex y $\text{WO}_3/\text{C}$ SH.....	136
<b>Figura 4.52.</b>	Cantidad de $\text{NH}_3$ quimisorbido por los distintos fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ .....	137
<b>Figura 4.53.</b>	Evolución de la conversión de RoB con el tiempo, en ensayos fotocatalíticos con a) $\text{WO}_3$ mon calcinado a distintas temperaturas y b) $\text{WO}_3$ hex calcinado a distintas temperaturas.....	138
<b>Figura 4.54.</b>	Espectros de reflectancia difusa de soluciones con cargas de $\text{WO}_3$ mon, comprendidas en un rango entre 0,125 y 3 g/dm <sup>3</sup> .....	140
<b>Figura 4.55.</b>	Variación de la reflectancia proporcionada por disoluciones de $\text{WO}_3$ mon cargas 0,125 y 3 g/dm <sup>3</sup> a $\lambda$ : 500 nm.....	141
<b>Figura 4.56.</b>	Perfil de la actividad fotocatalítica de la rodamina B con a) $\text{WO}_3$ mon a cargas de 0,5 y 1 g/dm <sup>3</sup> .....	141
<b>Figura 4.57.</b>	Evolución del perfil de fotodegradación para concentraciones iniciales de rodamina B de 5 mg/dm <sup>3</sup> y 10 mg/dm <sup>3</sup> , empleando como catalizador $\text{WO}_3$ con una carga de 0,5g/dm <sup>3</sup> .....	142
<b>Figura 4.58.</b>	Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ preparados mediante a) Mezcla física y fotólisis, y b) Síntesis hidrotermal.....	144
<b>Figura 4.59.</b>	Representación de a) los espectros RPE de algunos fotocatalizadores mixtos de la serie MF y del $\text{WO}_3$ hex y b) intensidad de la señal de emitida por los radicales $\text{OH}\cdot$ de dichos fotocatalizadores.....	147
<b>Figura 4.60.</b>	Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos	



preparados mediante mezcla física con variación del porcentaje de material de carbono añadido a) Hidrochar (HC), b) Carbón activado ácido (CV), c) Nanotubos de carbono (CNT) y d) Carbón activado tratado térmicamente (CVH8).....	148
<b>Figura 4.61.</b> Distribución del tamaño de poro de los fotocatalizadores mixtos $WO_3/HC5$ , $WO_3/CV5$ , $WO_3/CVH85$ , $WO_3/CNT5$ y $WO_3/CNT10$ .....	151
<b>Figura 4.62.</b> Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores $WO_3/C$ de la serie MF sintetizados con un 2 y 5% en peso de a) Hidrochar (HC), b) Carbón CV, c) Nanotubos de carbono (CNT) y d) Carbón CVH8.....	152
<b>Figura AI.1.</b> Isotermas de adsorción de RoB en a) HC, b) CV, c) CNT y d) CVH8.....	189
<b>Figura AI.2.</b> Cinéticas de adsorción de RoB sobre a) Fotocatalizadores BWO/C (serie MF), b) Fotocatalizadores BWO/C (serie SH) y c) Fotocatalizadores $WO_3/C$ (serie MF).....	190
<b>Figura AI.3.</b> Termogramas de desorción de CO y $CO_2$ para a) HC, b) CV, c) CNT y d) CVH8.....	191
<b>Figura AII.1.</b> Isotermas de adsorción de a) $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $CO_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ , de los materiales de carbono empleados como aditivos.....	195
<b>Figura AII.2.</b> Isotermas de adsorción de $CO_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los fotocatalizadores BWO/C sintetizados: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotermal (serie SH).....	196
<b>Figura AII.3.</b> Isotermas de adsorción de $CO_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los fotocatalizadores $WO_3/C$ sintetizados: a) Mezcla física con los materiales HC, CV y CVH8 (serie MF) y b) Mezcla física con CNT (serie MF).....	198
<b>Figura AII.4.</b> Isotermas de adsorción de $CO_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ de los fotocatalizadores $WO_3/C$ sintetizados por síntesis hidrotermal (serie SH).....	199
<b>Figura AII.5.</b> Evolución de la intensidad normalizada de los picos de los difractogramas de a) $Bi_2WO_6$ y b) $WO_3$ mon con la temperatura de calcinación.....	200

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros texturales para el $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ sintetizado y calcinado a varias temperaturas, obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de $\text{N}_2$ a $196\text{ }^\circ\text{C}$ .....	71
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros texturales de los fotocatalizadores mixtos BWO/C obtenidos a partir de las isotermas de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (para facilitar la comparación, se incluyen los datos correspondientes al semiconductor sin calcinar y calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	74
<b>Tabla 4.3.</b> Valores de $E_g$ obtenidos para el BWO y los fotocatalizadores mixtos.....	83
<b>Tabla 4.4.</b> pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del BWO, de los fotocatalizadores mixtos obtenidos por mezcla física y síntesis hidrotermal y de los materiales de carbono empleados como aditivos.....	86
<b>Tabla 4.5.</b> Valores de COT obtenidos por los fotocatalizadores mixtos tras dos horas de irradiación.....	104
<b>Tabla 4.6.</b> Parámetros texturales para los fotocatalizadores BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH, obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .....	114
<b>Tabla 4.7.</b> Parámetros texturales para el $\text{WO}_3$ calcinado a varias temperaturas, obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .....	118
<b>Tabla 4.8.</b> Parámetros texturales de los fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ obtenidos a partir de las isotermas de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .....	120
<b>Tabla 4.9.</b> Valores de $E_g$ obtenidos para el $\text{WO}_3$ mon, el $\text{WO}_3$ hex y los fotocatalizadores mixtos.....	133
<b>Tabla 4.10.</b> pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del $\text{WO}_3$ mon, del $\text{WO}_3$ hex y de los fotocatalizadores mixtos obtenidos por mezcla física y síntesis hidrotermal.....	135
<b>Tabla 4.11.</b> Variación del contenido en carbono orgánico total (COT) y grado de mineralización obtenidos por los fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{C}$ tras dos horas de irradiación.....	145
<b>Tabla 4.12.</b> Parámetros texturales para fotocatalizadores mixtos $\text{WO}_3/\text{HC5 MF}$ , $\text{WO}_3/\text{CV5 MF}$ , $\text{WO}_3/\text{CVH85 MF}$ , $\text{WO}_3/\text{CNT5 MF}$ y $\text{WO}_3/\text{CNT10 MF}$ .....	149
<b>Tabla AI.1.</b> Parámetros de ajuste de los datos experimentales de equilibrio, a los diferentes modelos de adsorción teóricos.....	189
<b>Tabla AI.2.</b> Análisis elemental de los materiales de carbono empleados como aditivos, expresado en base seca y medida de su Índice de Hidrofobicidad (IH).....	190

<b>Tabla AII.3.</b> Grupos superficiales contenidos en los materiales de carbono empleados como aditivos.....	191
<b>Tabla AII.1.</b> Parámetros texturales para los aditivos de carbono obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C y CO <sub>2</sub> a 0 °C.....	197
<b>Tabla AII.2.</b> Parámetros texturales para los fotocatalizadores mixtos BWO/C, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C y CO <sub>2</sub> a 0 °C.....	197
<b>Tabla AII.3.</b> Parámetros texturales para los fotocatalizadores mixtos WO <sub>3</sub> /C, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C.....	199
<b>Tabla AII.4.</b> Evolución del tamaño del cristal con la temperatura de calcinación.....	200

**LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS**

$\alpha$	Coefficiente de absorción lineal del material
$Abs_{\lambda}$	Absorbancia a una longitud de onda $\lambda$
$Abs_T$	absorbancia total
AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente
AESA	Agencia Europea de Seguridad Alimentaria
b	Paso óptico
$\beta$	Factor de afinidad adsorbato-adsorbente
BC	Banda de conducción
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret, Joyner y Halenda
BV	Banda de valencia
BWO/C	Fotocatalizadores mixtos $Bi_2WO_6$ /material de carbono
C	Concentración
$C_a$	Concentración ácido
$C_b$	Concentración base
$C_{BET}$	Parámetro de la ecuación BET
CE	Comunidad Europea
CNT	Nanotubos de Carbono
COT	Carbono orgánico total
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CV	Carbón activado comercial obtenido por activación química con ácido fosfórico de un precursor lignocelulósico (cáscara de coco)
CVH8	Carbón activado comercial obtenido por activación química con ácido fosfórico de un precursor lignocelulósico (cáscara de coco) sometido a un tratamiento térmico en atmósfera inerte a 850 °C
CPC	Colectores cilindro-parabólicos compuestos
$d_i$	Distancia interplanar
$d_p$	Diámetro de partícula
DFT	Teoría del funcional de la densidad

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

DMPO	5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido
DR	Dubinin-Radushkevich
DTG	Primera derivada de una curva termogravimétrica
DTP	Desorción térmica programada
$e^-$	Electrón
$\epsilon_\lambda$	Coefficiente de extinción molar a una longitud de onda $\lambda$
$E_0$	Energía característica de adsorción en la ecuación DR
$E^\circ$	Potencial rédox estándar
$E_a$	Niveles discretos de energía de átomos aceptores
$E_d$	Niveles discretos de energía de átomos donadores
$E_f$	Nivel de Fermi
$E_g$	Banda de energía prohibida o band gap
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDX	Espesctroscopia de energía dispersiva de rayos X
EP	Contaminantes emergentes (“Emerging Pollutants”, sus siglas en inglés)
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos
ERD	Espesctroscopia de reflectancia difusa
$f(w)$	Distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro
$F(R)$	Función de Kubelka-Munk
$\gamma$	Coefficiente de actividad
$h$	Constante de Planck
$h^+$	Hueco
HC	Hidrochar
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IH	Índice de Hidrofobicidad
IR	Radiación infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
$k_f$	Constante cinética del proceso de fotocátalisis
$k_{ab}$	Constante de absorción
$k_s$	Constante de dispersión
$K$	Constante cinética del proceso de adsorción
$x$	

---

$\lambda$	Longitud de onda
m	Masa
$\mu$	Fuerza iónica
$n_m$	Moles de gas adsorbido en la monocapa
$n(p)$	Cantidad de gas adsorbido a la presión p
N	nº de moles degradados
$N_t$	Normalidad del titulante empleado
NLDFT	Teoría del funcional de la densidad no local
NORMAN NETWORK	Red de laboratorios de referencia, centros de investigación y organizaciones afines para el control de sustancias ambientales emergentes
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
p	Presión
$p^0$	Presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida
$p/p^0$	Presión parcial
phen	Fenantrolina
$pH_{PZC}$	pH del punto de carga cero
$pK_a$	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida $K_a$
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
$\theta$	Fracción de la superficie del material recubierta por moléculas adsorbidas
$\theta_i$	Ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie de un sólido
r	Velocidad de reacción
$r^2$	Coefficiente de regresión lineal
$\rho$	Densidad
R	Constante universal de los gases
$R_L$	Reflectancia lumínica
RoB	Rodamina B
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
$S_{BET}$	Área superficial equivalente en la ecuación BET
SEM	Microscopía electrónica de barrido

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

t	Tiempo
T	Temperatura
TAO	Técnicas avanzadas de oxidación
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
u.a.	Unidades arbitrarias
v	Frecuencia
UE	Unión Europea
UNICEF	Fondo de Naciones Unidas para la infancia
USGS	Servicio Geológico de los Estados Unidos de América
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
$WO_3/C$	Fotocatalizadores mixtos $WO_3$ /material de carbono
X	Presión relativa $p/p^0$

## AGRADECIMIENTOS

Tal y como reza la canción de “Maldita Nerea” que me ha acompañado durante parte de esta aventura, “Nadie sabe lo que duele, ni lo cerca que se está, de rendirse ante el gigante, de perderse a cada instante ante la cruda realidad; pero tu amor puede más”. Y es que, en estos años que han sido posiblemente el periodo más difícil en mi vida, debido a los muchos obstáculos que me he encontrado en el camino y a las adversidades que me ha deparado el destino; el amor de los míos es lo que me ha empujado hacia delante y a no rendirme. Ha sido un periodo de lucha y superación personal, de mucho esfuerzo, trabajo y constancia, en el que me han acompañado muchas personas y es por ello que en estas líneas les quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

A las Doctoras M<sup>a</sup> Concepción Ovín Ania y Leticia Fernández Velasco, bajo cuya dirección se ha desarrollado el presente trabajo, por el asesoramiento brindado a lo largo del mismo y por toda su ayuda. En estos años, no sólo he ampliado mis conocimientos científicos con vosotras, sino más importante aún, he aprendido lecciones de vida muy valiosas, que me servirán sin duda alguna, en la nueva etapa que comienza ahora. Muchas gracias por todo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C) por la autorización para la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, así como a los directores del centro durante el desarrollo de la tesis doctoral, los Doctores Juan Manuel Díez Tascón y Fernando Rubiera González.

Al Gobierno del Principado de Asturias (Consejería de Educación, Cultura y Deporte) y al Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación de Asturias (PCTI), por la concesión de la beca predoctoral Severo Ochoa.

Al Doctor José Rubén García Menéndez, por acceder a ser el tutor de esta tesis.

Al Doctor José Bernardo Parra Soto, por sus lecciones sobre adsorción, historia, música y demás temas variados; por dejarme invadir su despacho cada vez que ha sido necesario y sobre todo, por mostrarme su cariño y apoyo.



## AGRADECIMIENTOS

---

A los Doctores José Antonio Navío, M<sup>a</sup> Carmen Hidalgo y Sebastián Murcia López, por su grata acogida durante mis estancias en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (ICMS).

A las Doctoras Ana Paula Carvahlo y Ana Sofía Mestre, por ayudarme a ampliar mis conocimientos sobre adsorción y por la hospitalidad mostrada durante mi estancia en la Faculdade de Ciências de la Universidade de Lisboa. Muito obrigada por todo el cariño mostrado y por hacerme sentir como si estuviera en casa. Siempre es un placer estar con vosotras. A la doctora Marta Andrade, por abrirme las puertas de su casa, por perdonar mis errores con las letras de los fados (ya no se me olvida: “*É uma casa portuguesa, com certeza. É, com certeza, uma casa portuguesa*”), por mostrarme siempre su cariño y por ser una bellísima persona.

A los Doctores Valter Maurino y Enzo Laurenti por su acogida y por ayudarme a comprender la Resonancia Paramagnética Electrónica, así como al resto de mis compañeros durante mi estancia en la Università di Torino; en especial a Letizia y a Francesco, que me ayudaron en todo momento y me brindaron su amistad. *Grazie mille!!*

A todos aquellos que trabajan en el INCAR y que, de una forma u otra, han ayudado a la realización de esta tesis. En especial a Rosi, Josefina y M<sup>a</sup> José, por animarme las tardes con sus charlas, por apoyarme y preocuparse por mí cuando más falta hacía.

A mis compañeros: Vene, Belén, Justyna, Marian, Adrià, Jorge, Laura del Río, Fer, Natalia, Noelia, María de Garabandal, Inés y Marta, por los buenos momentos pasados a lo largo de estos años.

A Gonzalo (Yísus), Laura (“Luarca Forever”) y Bea, compañeros de café, almuerzo, despacho, cine y aventuras durante estos años, por todo su cariño y por hacerme sentir el calor de la amistad. Os quiero mucho. Bea, muchísimas gracias por estar ahí y preocuparte por mí; por tus abrazos cuando todo se hacía más oscuro y cuesta arriba. Eres una persona maravillosa.

A mis compañeras de grupo, las “Niñas del 108”: Marta H, Eli, Nausika, Raquel, Leticia y Alicia. Gracias por todo el apoyo mostrado y por los buenos momentos que hemos pasado tanto en el laboratorio como fuera de él. Sois las mejores compañeras que se puede tener. Ali, eres una

bellísima persona y te quiero mucho. Gracias por tu cariño, comprensión y apoyo cuando más lo necesitaba; por ser mi confidente, y sobre todo mi amiga. Leti, gracias por creer en mí, por animarme, por tu confianza y por estar siempre ahí. Eres una persona maravillosa y te mereces todo lo bueno que te está pasando. Tu amistad es un gran regalo que me llevo de esta aventura. Te quiero.

A Belén y Olegario, por tratarme con tanto cariño durante mi estancia de Asturias, por preocuparse por mí, brindarme su apoyo y tener siempre una palabra de aliento.

A M<sup>a</sup> Carmen y Paco, por brindar su apoyo en los peores momentos, por vuestra preocupación y por todos los ánimos dados. Mil gracias por todo el cariño mostrado a mi familia siempre.

A M<sup>a</sup> José y José Luis, por cuidar de los míos cuando yo no podía por la lejanía y por todo el cariño mostrado, sobre todo en los momentos más difíciles. Gracias por estar ahí, por vuestra preocupación, por vuestro apoyo y por vuestro ánimo. Nunca os podré agradecer lo suficiente todo lo que habéis hecho.

A mi amigo Adrián, al cual el destino, por suerte, me unió en Oviedo. Gracias por tu amistad sincera, por brindarme tu confianza, por preocuparte siempre por mí y por quererme tanto. Eres una persona excepcional, con una nobleza y un corazón enormes, y te mereces todo lo bueno que te pase en la vida. Te quiero.

A mis “Colgaos” de Sevilla, José Mari, J.J (Abu), Javi, Mewi y Jote (y la pequeña Sura), Loli, Dani, Josemi y a mis “Gambiteros”, Antonio e Isa; por preocuparos por mí, animarme en los peores momentos y hacerme tan feliz. Os quiero mucho.

A mis “Mosqueteras”, Elena y Ana que, desde hace 13 años ya, me acompañan en la montaña rusa de la vida, me apoyan, viven como suyos mis éxitos y me ayudan a levantarme en los fracasos. Mil gracias por estar siempre ahí a pesar de la distancia, por no fallarme nunca y hacer verdadero el significado de la palabra AMISTAD, sobre todo en los malos momentos. Ana, gracias por tener siempre una palabra de ánimo y creer en mí. Ele, gracias por ser como eres, un ser maravilloso y genial, el cual, tengo la inmensa suerte de tener en mi vida. Gracias por darme esa fuerza que a veces me falta, por ser mi confidente, por ser incondicional, por mostrarme tu

cariño y ser uno de mis pilares. Nada sería lo mismo sin vosotras dos. Os quiero muchísimo (y a mi “sobrinito” Hugo también)

A Pili (Xikituji), Ale y Antonio. Pili, gracias por quererme tanto (eres mi “remami”), por nuestras interminables charlas, por tu apoyo cuando todo es más difícil y por ser capaz de conocerme y apreciarme tal como soy. Eres un ser excepcional. “Alejandru”, gracias por darme siempre otro punto de vista, por tus consejos, por enseñarme tantas cosas de tantos temas y por quererme. Antonio, contigo las palabras sobran, porque “tú lo sabes, yo lo sé y los cartaginenses lo sabían”; no importa lo lejos que esté o estés, porque siempre te tengo conmigo. Gracias por hacerme siempre sonreír. Os quiero.

Y por último, aunque no por ello menos importante, a mi familia. A mi “hermanito” Javi, por quererme como si fuese su hermana pequeña y formar parte de mi familia, como un hermano más, desde hace tantos años. A mis tios y primos, por su apoyo incondicional y por cuidar de mi familia en el peor momento. A mis sobrinos Adrián y Helena, porque con sus besos y sus sonrisas, hacen que el mundo sea un lugar mejor. A mi hermano Félix, por cuidar de mí desde pequeña y enseñarme el valor del esfuerzo en la vida. A mi hermana Julia, mi norte y guía, por creer en mí más que yo misma, no dejar que me rinda nunca y enseñarme a afrontar la vida con alegría e ilusión a pesar de los obstáculos que nos puedan sobrevenir.

A mis padres, por ser el pilar de mi vida, mi refugio y los mejores padres que una persona soñaría tener. Mamá, gracias por dar todo por nosotros, por tu amor incondicional y por ser una persona tan maravillosa. Sin ti, estaría perdida. Papá, gracias por ser un ser tan excepcional, un ejemplo de lucha y de bondad hasta el final. Tu amor me da fuerzas para continuar. Sé la ilusión que te hacía verme como “Doctora” y te lo “juré en tu duermevela”, así que esta tesis es por ti. Te prometo que allá donde estés, estarás siempre orgulloso de mí. Te quiero.

A mi abuela Julia, mi estrella en la oscuridad.

**ABSTRACT**

In recent years, emerging pollutants have appeared as one of the main causes of global pollution of water resources, due to their persistence in aqueous media and their resistance to be eliminated by conventional water treatment methods. This has led to the development of more clean and efficient technologies for wastewater treatment based on the production and use of highly oxidizing species (Advanced Oxidation Processes), which are able to interact and degrade almost any pollutant at ambient conditions. In this work, heterogeneous photocatalysis has been investigated as advanced process for the degradation of rhodamine B, a hazardous organic compound used as a colorant and commonly present in industrial wastewaters.

The major drawback of heterogeneous photocatalysis is that, up to now, the workability of high performance photocatalysts (mostly semiconductors) is limited to their use under ultraviolet light; this leads to high operational costs that hinder the implementation of this technique at large scales. Therefore, it would be desirable to increase the absorption features of those semiconductors in the visible spectrum, so as to increase the photocatalytic efficiency of these systems under sunlight. An approach to attain this goal is the use of carbon materials as additives to tungsten semiconductors (which present higher activity under sunlight than  $\text{TiO}_2$  benchmark). In order to explore this possibility in depth, the synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$  and  $\text{WO}_3/\text{C}$  photocatalysts were carried out in this thesis. Moreover, and aiming at elucidating the role of the additive, carbon materials with varied structural, textural and physico-chemical properties were investigated.

The results obtained showed that both the synthesis route and the amount of carbon additive are key factors in the photocatalytic performance exhibited by the binary semiconductor/carbon photocatalyst, and should be optimized for each semiconductor. Furthermore, the nature of the carbon material used as additive strongly influences the optical, textural and surface features of the resulting semiconductor/carbon photocatalysts, and thus determines the global efficiency of the photodegradation process. In this regard, it was also observed that the prevailing photooxidation mechanism of rhodamine B depends on the surface chemistry of the photocatalyst. Thus, acidic carbon additives favour degradation of the studied dye via coupled photosensitization and photocatalytic mechanisms. Contrarily, in carbon materials of basic nature, and due to

## ABSTRACT

---

the weak interactions between the pollutant and the surface of photocatalysts, the degradation occurred predominantly via the photocatalytic process. On the other hand, the self photoactivity exhibited by the carbon materials used as additives also contributed to the enhancement of the photoconversion of rhodamine B, due to their ability to generate O-radical species under illumination in aqueous suspensions. A thorough study and control of the above mentioned variables has pointed out that the use of carbon materials as additives to tungsten-based photocatalysts offers new possibilities in the water treatment processes, due to the enhanced performance of such hybrid catalysts towards the degradation of rhodamine B under solar radiation.

## RESUMEN

En los últimos años los contaminantes emergentes se han revelado como una de las principales causas de contaminación de los recursos hídricos mundiales, debido a su persistencia en los medios acuosos y su resistencia a ser eliminados mediante el empleo de métodos convencionales de tratamiento de aguas. Este hecho ha derivado en el desarrollo de tecnologías más limpias y eficientes para el tratamiento de aguas residuales (Procesos Avanzados de Oxidación), basadas en la producción y uso de especies altamente oxidantes, las cuales son capaces de interaccionar y degradar casi cualquier contaminante. En esta tesis doctoral se ha investigado la fotocatalisis heterogénea como alternativa a los tratamientos convencionales para la degradación de la rodamina B, un compuesto orgánico peligroso, usada como colorante y comúnmente presente en las aguas residuales de origen industrial.

El mayor inconveniente de esta técnica es que, hasta el momento, aquellos fotocatalizadores que dan lugar a tasas de mineralización del contaminante elevadas, son activos únicamente bajo radiación ultravioleta, originando un alto coste energético del proceso, que hace inviable su implementación a escala industrial. Por consiguiente, es necesario aumentar la eficiencia fotocatalítica de aquellos semiconductores que presentan actividad en la región visible del espectro electromagnético. Para lograr este objetivo, en esta investigación se ha estudiado el efecto de la incorporación de materiales de carbono como aditivos en semiconductores de wolframio. Para explorar esta posibilidad, se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica bajo radiación visible de fotocatalizadores  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$  y  $\text{WO}_3/\text{C}$ . Para ello se emplearon como aditivos materiales de carbono con diferentes propiedades texturales, físico-químicas y estructurales.

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral muestran como el método de síntesis de los fotocatalizadores mixtos, así como la cantidad de aditivo carbonoso empleado, son factores clave en su rendimiento fotocatalítico, y deben optimizarse en función del semiconductor empleado. Además, la naturaleza de los materiales de carbono va a determinar las propiedades ácido-base, texturales y ópticas del fotocatalizador resultante, siendo por tanto de suma importancia en el rendimiento global del proceso de fotodegradación. Se ha observado como la fotooxidación de la rodamina B tiene lugar a través de dos mecanismos simultáneos, determinando la química

superficial del fotocatalizador empleado la prevalencia de uno sobre otro. Así, mientras el empleo de aditivos de carbono ácidos favorece la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador y su posterior degradación a través de un proceso de fotosensibilización, la adición de materiales de carbono básicos hace que predomine el mecanismo fotocatalítico. Además, la fotoactividad intrínseca que presentan los materiales de carbono empleados como aditivos en esta investigación, también contribuye a la mejora del rendimiento fotocatalítico de los semiconductores de wolframio. El estudio y control de todas las variables anteriormente mencionadas ha hecho posible la obtención de fotocatalizadores híbridos con propiedades óptimas para la degradación de rodamina B bajo radiación solar.

Todos estos hallazgos ponen de manifiesto que el uso de materiales de carbono como aditivos de semiconductores de wolframio ofrece buenas perspectivas en los procesos de tratamiento de agua bajo la luz solar.



# 1. INTRODUCCIÓN

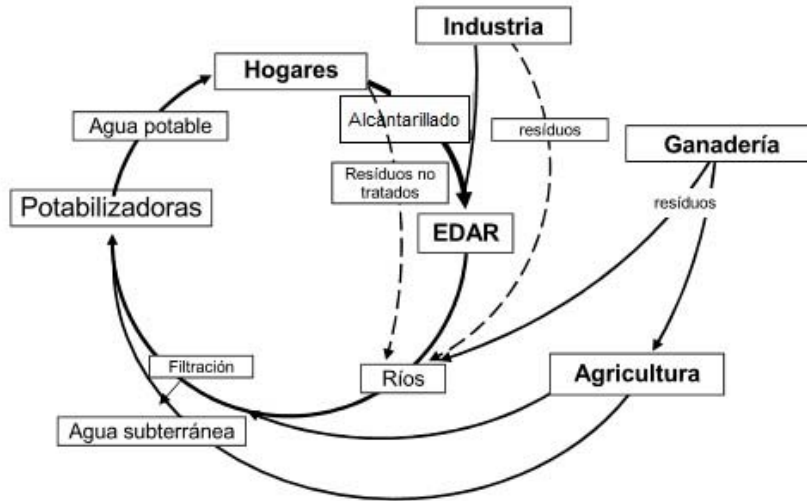




## **1.1. AGUAS CONTAMINADAS, UN PROBLEMA ECOLÓGICO Y SOCIAL A NIVEL MUNDIAL**

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para el ser humano y el sostenimiento del medio ambiente. No obstante, y a causa del rápido desarrollo económico, la industrialización de la sociedad, y su uso inadecuado durante un amplio periodo de tiempo, se encuentra actualmente en una alarmante situación de deterioro a nivel mundial. Para combatir esta situación, se está planteando un nuevo enfoque en la gestión hídrica mundial, en el que se busca un tratamiento más adecuado de las aguas residuales con el fin de facilitar su reutilización, devolviéndoles las características físicas, químicas y biológicas anteriores a sus usos. En definitiva, se busca recuperar y regenerar el agua que utilizamos y no solamente buscar nuevas fuentes, que mermarían aún en mayor medida la frágil situación de los recursos hídricos mundiales.

En la Tierra solo el 2,5% del agua existente es potable, y de ella, menos del 0,7% se encuentra en ríos, lagos o aguas subterráneas para poder ser utilizada directamente en el consumo humano, reduciéndose dicha cantidad año tras año debido a la contaminación de los recursos hídricos. Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU), unos 2 millones de toneladas de aguas residuales procedentes de la industria, la agricultura y los procesos domésticos (Figura 1.1) son vertidas cada año en el planeta [ONU, 2003]. No obstante, la principal causa de contaminación, por encima de los vertidos, es la falta de gestión y tratamiento de las aguas residuales. Asimismo, según el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) en el año 2015, 663 millones de personas seguían sin tener acceso a agua potable de calidad y cada año mueren unos 3,5 millones de personas debido a enfermedades relacionadas con la insalubridad del agua, de las que aproximadamente 1,5 millones son niños menores de 5 años [ONU, 2016].



**Figura 1.1.** Principales vías de contaminación de las aguas [Adaptación BARCELÓ, 2007]

La utilización del agua por sectores a nivel mundial muestra como la mayor captación de agua va destinada a la agricultura, aproximadamente un 70%, mientras que a la producción de energía, la industria y fines domésticos se destinan un 15%, 5% y 10%, respectivamente. Se prevé que la demanda mundial de agua aumente aproximadamente un 55% hasta el año 2050, siendo el principal sector demandante la industria (hasta un 400%), la producción de electricidad (140%), el uso doméstico (130%) y la agricultura (11%). Asimismo, se estima que, sin medidas adecuadas de control y aprovechamiento del agua, en el año 2050 más del 40% de la población mundial vivirá en zonas sometidas a estrés hídrico [ONU, 2016].

La necesidad de obtener un agua de calidad para cada uso y el aumento de la demanda y la contaminación del agua han motivado el desarrollo de un marco legislativo que proteja y regule los recursos hídricos. En ese sentido hay que señalar que la Unión Europea (UE) presenta un marco legal comunitario, el cual establece las pautas de la política en materia de aguas de todos los países miembros de la UE, estableciéndose restricciones a la contaminación y poniendo de manifiesto los requisitos de la calidad de las aguas. El principal eje de este marco legal es la Directiva 2000/60/CE [UE, 2000], también denominada Directiva MARCO del agua, la cual reúne y unifica criterios en las políticas respecto a la calidad de las aguas para todos los miembros de la UE, de forma que se exige una protección ecológica y un “buen estatus químico y ecológico” para todas las aguas superficiales en

el año 2015. El anexo X de la Directiva MARCO, actualizado mediante la Directiva 2008/105/CE [UE, 2008], armoniza los estándares de calidad de las aguas superficiales estableciendo concentraciones máximas admisibles para las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

Por otro lado, la directiva 91/271/CE [UE, 1991] relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, señala la necesidad de que los vertidos industriales entren en los sistemas colectores e instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, y sean objeto de un tratamiento previo para evitar efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente. Esta directiva se complementa con la directiva 98/15/CE [UE, 1998] donde se especifican los requisitos de vertido de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas: la directiva 2006/11/CE [UE, 2006] que impone la necesidad de autorización de vertido por las autoridades competentes de cada estado, para la lista descrita en su Anexo I y la lista de sustancias prioritarias que incluye la directiva MARCO; la Directiva 2008/1/CE [UE, 2008], conocida como Directiva IPPC, que somete a autorización las actividades industriales y agrícolas que presentan un elevado potencial de contaminación.

Más recientemente, la directiva 2013/39/EU [UE, 2013 A], incluye una lista prioritaria de compuestos que deben ser monitorizados y controlados en aguas superficiales, así como una Lista de Vigilancia (Watch List) de contaminantes que suponen una amenaza emergente a la calidad de las aguas en Europa y entre los que se incluyen fármacos, productos de higiene personal y pesticidas.

Teniendo en cuenta los datos sobre los tratamientos de las aguas residuales en la UE durante los últimos años, se observan mejoras a nivel de captación y tratamiento, si bien subsisten grandes diferencias entre los Estados Miembros de la UE, siendo los de más reciente incorporación los que presentan unos índices más bajos de cumplimiento de objetivos, a pesar del apoyo económico aportado por la UE para esta cuestión, unos 14.300 millones de euros entre los años 2007 y 2013 [UE, 2013 B].

Según los datos recogidos en el 7º Informe sobre la Implementación de la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas del año 2013, el 91% de la carga contaminante de las grandes ciudades de la UE recibía un tratamiento más riguroso, lo que supone un incremento considerable frente al 77% del informe anterior del año 2011. En España, sin embargo, solo el 85% de las aguas residuales eran tratadas adecuadamente, situándose aún lejos de cumplir los objetivos marcados en las directivas europeas. Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR)

[PRTR ESPAÑA,2014] en el año 2014 fueron vertidas a las aguas españolas 1.886.979 toneladas de sustancias contaminantes de naturaleza diversa.



**Figura 1.2.** Emisiones contaminantes a las aguas en a) España y b) Asturias [Adaptación PRTR ESPAÑA, 2014].

El Principado de Asturias contribuyó aportando el 7% de las mismas (144.993 toneladas), procediendo la mayor parte de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas. La Figura 1.2 muestra las actividades que contribuyeron en mayor medida a la emisión de sustancias contaminantes a las aguas en a) España y b) el Principado de Asturias.

### 1.1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES: UN NUEVO PELIGRO PARA EL AGUA

En los últimos años, el desarrollo de métodos de análisis más sensibles y novedosos ha permitido la detección de algunos contaminantes, potencialmente peligrosos, cuya presencia en el medio ambiente y sus efectos nocivos habían pasado en gran parte inadvertidos. Este tipo de sustancias, denominadas contaminantes emergentes (EP, “Emerging Pollutants” por sus siglas en inglés), son definidos como: “Cualquier producto químico (natural o sintético) o cualquier microorganismo que no está normalmente controlado en el medio ambiente, pero que presenta el potencial para causar daños ecológicos conocidos o aún por conocer y/o efectos perjudiciales sobre la salud humana” [NORMAN NETWORK, 2016]. En algunos casos, los productos o microorganismos contaminantes del medio han estado presentes en el mismo por un largo periodo de tiempo, pero no han sido reconocidos como tales hasta el desarrollo de nuevas técnicas de detección. En otros casos, la síntesis de nuevos reactivos químicos o cambios en

el uso y disposición de reactivos ya existentes ha sido el propio origen de la aparición de sustancias de este tipo [USGS, 2016]. Además, la peculiaridad de este tipo de compuestos es que debido a su elevada producción y por lo tanto su continua introducción en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos adversos [PETROVIC, 2003], aunque muchos de ellos sí lo son, con lo que, aunque se introduzcan en pequeñas cantidades, su acumulación es cada vez mayor.

Desde su aparición, los EP se encuentran entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos encargados de la protección medioambiental y sanitaria, tales como la OMS (Organización Mundial de la Salud), la EPA (Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos) o la AEMA (Agencia Europea del Medio Ambiente). En la actualidad, más de 700 EP y sus metabolitos y productos de transformación están presentes en el medio acuático europeo según un listado de la red NORMAN (red de laboratorios de referencia, centros de investigación y organizaciones afines para el control de sustancias ambientales emergentes) [NORMAN NETWORK, 2016]. Estos se encuentran clasificados en más de 20 categorías diferentes según su origen, destacando entre ellas los fármacos, productos de cuidado personal, agentes tensioactivos, plastificantes, pesticidas, retardantes de llama, compuestos perfluorados, cloroalcanos y reactivos industriales. Además, los contaminantes emergentes demandan una atención mayor y más urgente, debido a la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos sobre los mismos y las posibles consecuencias de su presencia o la de sus metabolitos y/o productos de degradación en el medio ambiente.

Una de las principales vías de contaminación, y por tanto de entrada de EP, son las EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales) (Figura 1.2). Con los métodos tradicionales de tratamiento de agua (Primario o Físico-Químico y Secundario o Biológico), la mayoría de los contaminantes orgánicos tradicionales, en mayor o menor medida, son eliminados en las estaciones de depuración. Sin embargo, algunos EP han resultado ser resistentes a las tecnologías convencionales empleadas para la eliminación de contaminantes, permaneciendo en las aguas de salida de las EDAR y en algunos casos, dando incluso lugar a la formación de compuestos derivados, que pueden llegar a ser incluso más tóxicos que el contaminante inicial.

Los problemas potenciales relacionados con la contaminación del agua debida a la presencia de contaminantes emergentes preocupan cada vez más a la sociedad. Esta re-

alidad se refleja también en la política de la UE en materia de calidad de aguas, que cómo se comentó anteriormente, publicó en 2013 la directiva 2013/39/EU que incluye varios EP en la lista prioritaria de compuestos que deben ser monitorizados y controlados en aguas superficiales, o que forman parte de la Lista de Vigilancia (Watch List). Sin embargo, y a pesar de los esfuerzos europeos, la situación en los diferentes Estados miembros relativa al control de la calidad del agua y la contaminación debida a EP es bastante desalentadora y solo unos pocos países han adoptado iniciativas para enfrentarla. Es por ello, que se hace patente la necesidad de introducir el uso de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales; entre las más destacas se encuentran los biorreactores de membrana, la nanofiltración/ultrafiltración o la ósmosis inversa, así como tecnologías que empleen los denominados Procesos o Técnicas Avanzados de Oxidación (PAO o TAO), de los cuales se hablará más adelante.

#### 1.1.1.1. RODAMINA B Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

Entre los contaminantes emergentes se encuentran los colorantes, ampliamente usados en diversas aplicaciones industriales, que representan un grave problema medioambiental, al acabar ingresando gran parte de ellos en las aguas residuales y no poder ser completamente eliminados en las plantas de tratamiento de aguas. Además, más allá de la dificultad de su degradación, cabe destacar también que una buena parte de estas sustancias son potencialmente peligrosas, al dar lugar su descomposición a sustancias cancerígenas, como ocurre en el caso de los colorantes azoicos, que originan aminas aromáticas [ZAHARIA, 2012].

Uno de los colorantes más ampliamente utilizados es la rodamina B (RoB) o Violeta básico 10, un colorante derivado del xanteno, soluble en agua (50 g/dm<sup>3</sup>), anfótero (pK<sub>a</sub> 3,2) y que posee una fuerte fluorescencia, que se emplea como colorante industrial, trazador de aguas, biomarcador o, mezclado con auramina, como técnica histiológica de detección de algunos organismos, y que se encuentra frecuentemente en aguas residuales procedentes de la industria química y textil.

La utilización de este contaminante ha sido cuestionada desde principios de los años 80, debido a su persistencia en el medio ambiente (con unos datos de biodegradabilidad

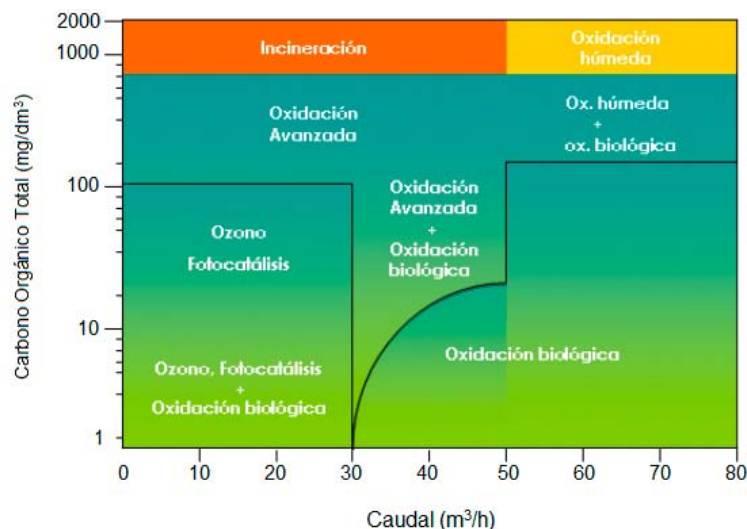
inferiores al 60%) y a su potencial toxicidad para los organismos presentes en los medios acuosos. A este último respecto, la RoB puede dar lugar a la formación de nitrosaminas (compuestos altamente cancerígenos) en presencia de nitritos, llegando a prohibirse su utilización en EEUU por la EPA desde 1998 para el estudio de las aguas y limitando su uso en pesticidas desde 1987 [EPA, 2016]. En Europa, está registrado dentro de la ECHA (Agencia Europea de Productos Químicos) desde el año 2010, encontrándose dentro de las sustancias incluidas en el Anexo III del REACH (Reglamento nº 1907/2006 del Parlamento y Consejo Europeo, que es reglamento europeo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas, aprobado el 18 de diciembre de 2006) [ECHA, 2016]. Además, está prohibida su utilización para estudios de dispersión en agua desde el año 2004 por la AESA (Agencia Europea de Seguridad Alimentaria), así como su empleo como aditivo alimentario.

Además de estar considerada como una sustancia tóxica para los organismos presentes en el medio acuoso, la RoB puede poner en riesgo la salud humana, al poder causar daños oculares, irritabilidad en la piel y en los ojos, problemas respiratorios, actuar como sustancia mutagénica y dar lugar a la formación de sustancias cancerígenas.

## **1.2. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN**

Como se ha comentado anteriormente, la necesidad de una mejora en el proceso de tratamiento de aguas residuales ha dado lugar, en los últimos años, al desarrollo de tecnologías más eficientes basadas en la destrucción química de los contaminantes. Estas tecnologías, denominadas PAO o TAO, se basan en la generación, normalmente a través de procesos catalíticos, de especies reactivas que interactúan con contaminantes recalcitrantes, degradándolos en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. A modo general, se utilizan cuando el proceso de depuración convencional no consigue alcanzar el grado de descontaminación requerido por la legislación, pero pueden emplearse como tratamiento único según las características del agua a tratar. La Figura 1.3 muestra los intervalos de aplicación de los diferentes PAO en función del caudal y la carga orgánica de la corriente a tratar. Estas técnicas, además de depurar el agua, también la desinfectan, eliminando o inactivando virus y bacterias presentes.





**Figura 1.3.** Tecnologías existentes para la depuración de aguas en función de la carga orgánica y del caudal a tratar [Adaptación de BLESA, 2003]

El mayor inconveniente que presenta el empleo de estas técnicas es el elevado coste de los reactivos necesarios ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ , luz UV...), aunque el empleo de la energía solar de una forma más eficiente ayudaría a reducir dichos costes. Tal y como se ha mencionado con anterioridad, los PAO se basan en la producción y el uso de especies altamente reactivas, que interactúan con los compuestos recalcitrantes presentes en las aguas residuales, tales como pesticidas, colorantes industriales, fármacos, etc. Las especies reactivas generadas son a su vez oxidantes fuertes, siendo la más habitual el radical hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), que presenta un potencial estándar de oxidación para el par redox  $OH^\bullet/H_2O$  de  $E^\circ = + 2,8 \text{ V}$  vs electrodo normal de hidrógeno (ENH) (reacción 1.1), solo superado por el par redox  $F^-/F_2$  ( $E^\circ = + 2,87 \text{ V}$  vs ENH) [LIDE, 2010].



Este tipo de técnicas se clasifican habitualmente en función del mecanismo de generación de los radicales  $OH^\bullet$  y del empleo de reactivos adicionales. Esta tesis doctoral se ha centrado en el empleo de la Fotocatálisis Heterogénea como técnica avanzada de eliminación de contaminantes persistentes en aguas.

### 1.2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Según la IUPAC, el término fotocatalisis se define 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” [BRASLAVKY, 2007]. Esta radiación incidente, perteneciente a las regiones UV o visible del espectro electromagnético, actúa como activador o iniciador de la reacción, consumiéndose en el proceso, siendo comúnmente un semiconductor el material que actúa como fotocatalizador en el proceso. El semiconductor empleado 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. Asimismo, los electrones y huecos generados dan lugar a la formación de especies altamente reactivas (generalmente radicales oxigenados) que son las que desencadenan la degradación de los contaminantes.

Los semiconductores, si se analizan desde un punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos u orbitales deslocalizados, que se extienden a lo largo de toda la red tridimensional del material, y que son resultado de la combinación de los orbitales atómicos discretos de similar energía. Estos niveles se agrupan en dos bandas energéticas, existiendo entre ambas, 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 material como conductor, aislante o semiconductor (oscilando entre 1-4 eV para los semiconductores).

En la Figura 1.4.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  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  o el  $\text{WO}_3$  (los dos últimos empleados en esta tesis doctoral). En él, se aprecia que al incidir sobre un semiconductor un fotón con energía igual o superior a la separación energética entre las BV y BC, se produce la excitación de uno de los electrones ( $e^-$ ) de la BV a la BC, generándose una carga formal positiva en la BV que recibe el nombre de hueco ( $h^+$ ). Los portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) pueden moverse libremente en sus respectivas bandas y migrar rápidamente hacia la superficie de la partícula, dando lugar a reacciones químicas. Esta separación de cargas, induce un potencial redox en el material, al presentar los huecos capacidad oxidante, mientras que los electrones pueden tomar parte en reacciones de reducción.

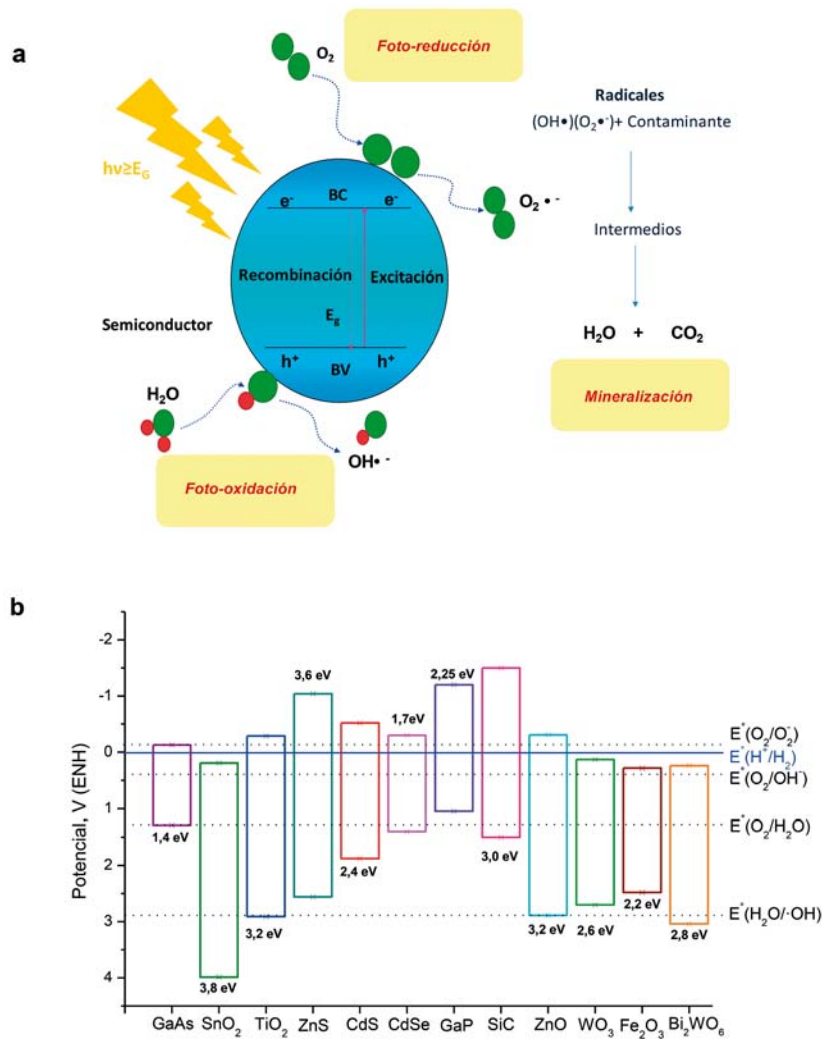
En materiales conductores, como son los metales, los pares  $e^-/h^+$  se recombinan inmediatamente. Sin embargo, en los semiconductores el tiempo de vida medio de estas entidades es del orden de nanosegundos, de manera que una fracción de los mismos puede difundir hasta la superficie de la partícula 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 fotogenerado a una molécula adsorbida, está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial rédox del adsorbato [RAJESHWAR, 1995]. El nivel de energía inferior de la BC se corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados, mientras que el nivel de energía superior de la BV, determina la capacidad de oxidación de los huecos. Así pues, si una especie presenta un potencial rédox por debajo del potencial de los electrones fotogenerados en la BC, podrá ser fotocatalíticamente reducida, mientras que, si el potencial rédox se encuentra por encima del que presentan los huecos generados, será oxidada (Figura 1.4.b).

Normalmente, los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) presentes en la superficie del catalizador, son las especies donantes de electrones, capaces de reaccionar con los huecos fotogenerados, dando lugar a la formación de radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Por otro lado, la especie aceptora más frecuente de los electrones excitados durante la irradiación es el  $\text{O}_2$  ( $E^\circ = 0,52 \text{ V vs ENH}$ ) que se reduce dando lugar al anión radical superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ( $E^\circ = + 0,89 \text{ V vs ENH}$ ). A continuación, se exponen las reacciones más habituales que tienen lugar en medio acuoso y en presencia de oxígeno:



Otras especies oxidantes similares pueden formarse mediante procesos de recombinación química, por ejemplo, el radical hidroperóxido ( $\text{OOH}^\cdot$ ) ( $E^\circ = + 0,88 \text{ V vs ENH}$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ( $E^\circ = + 1,78 \text{ V vs ENH}$ ):



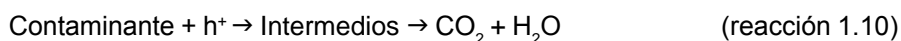


**Figura 1.4.** Representación de a) el proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor tipo n y, b) posición de las bandas de conducción y valencia de diversos semiconductores.

En resumen, la irradiación de partículas semiconductoras con un haz de luz de energía adecuada, es capaz de generar agentes oxidantes y reductores con una vida media y reactividad suficientes como para entrar en contacto con contaminantes de diversa naturaleza y dar lugar a la degradación de los mismos. Al interactuar con contaminantes de naturaleza orgánica, dichos agentes pueden dar lugar incluso a la completa mineralización del mismo, dando la siguiente reacción global y siendo este el escenario más deseado en la lucha contra la contaminación:



Asimismo, los huecos fotogenerados, cuyo potencial es  $E^\circ = + 2,53 \text{ V}$  vs ENH, pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminante adsorbidas en la superficie del catalizador:



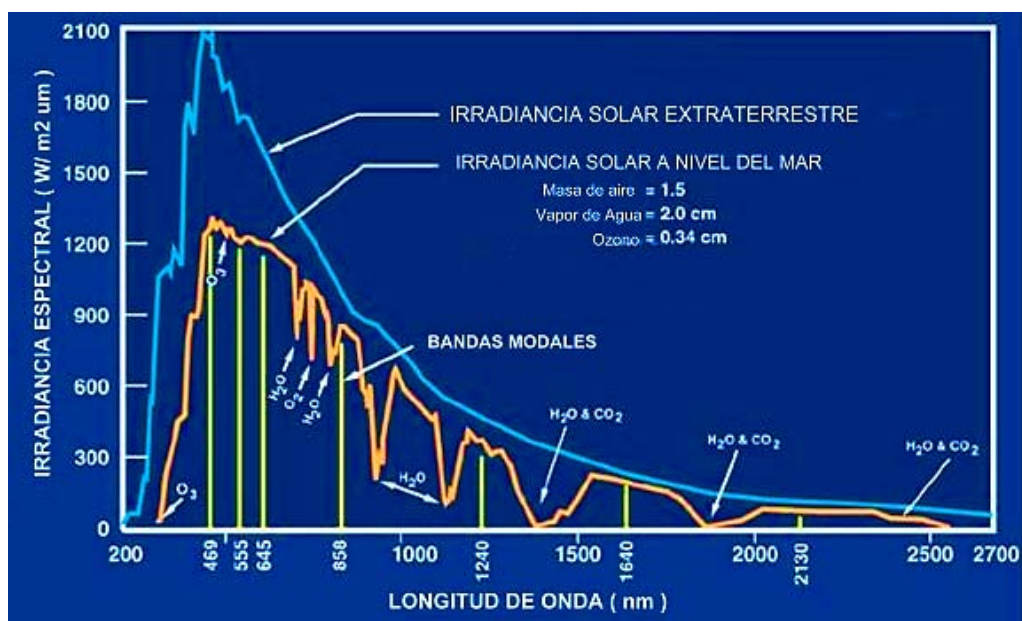
Por otra parte, algunos subproductos procedentes de la degradación parcial de los contaminantes suelen intervenir en los mecanismos globales de reacción, dependiendo la complejidad de los mismos de la molécula de contaminante a degradar.

### 1.2.2. APROVECHAMIENTO DEL ESPECTRO SOLAR EN FOTOCATÁLISIS

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de aprovechar la radiación solar para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas. La energía solar, muy económica y renovable, se plantea así como una muy buena alternativa al uso de lámparas de mercurio y xenón o a los denominados simuladores solares, típicas fuentes de radiación usadas en procesos fotocatalíticos para llevar a cabo el tratamiento foto-oxidativo de aguas contaminadas. Sin embargo, aunque el empleo de radiación solar resulta muy interesante, entraña ciertas dificultades.

La radiación solar se distribuye principalmente en 3 regiones espectrales: la ultravioleta (UV), comprendida entre las longitudes de onda de 200-380 nm y que representa un 7,8% de la radiación solar total incidente; la visible, comprendida entre las longitudes de onda de 380-740 nm y que representa un 47,3%; y la infrarroja (IR), a longitudes de onda

superiores a 740 nm y que representa un 44,9% [FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, 2004] (Figura 1.5). En el caso de semiconductores de banda ancha, y dado que la mayoría solo presentan fotoactividad en la región UV, la energía que se aprovecha es muy pequeña.



**Figura 1.5.** Representación del espectro de radiación solar [REQUENA, 2016]

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre presenta asimismo tres componentes diferentes: i) radiación directa: aquella que no sufre interacciones al atravesar la atmósfera; ii) radiación difusa: la que llega a la superficie con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera; y iii) radiación reflejada: la que llega a una superficie determinada tras su reflexión previa en el suelo o superficies verticales. De estas tres componentes, las que presentan mayor importancia para su uso en fotocatalisis son la radiación directa y la difusa [MALATO, 2009].

Considerando que la radiación UV presenta una proporción de componente difusa relativamente elevada si se compara con la radiación visible, se hace presente el hecho de que el porcentaje de radiación solar aprovechada en los procesos fotocatalíticos es aún menor que el porcentaje de radiación UV incidente, siendo aproximadamente el 4%. Para mejorar este porcentaje, se utilizan

captadores de radiación que utilizan sistemas ópticos reflectores y en algunos casos refractores, que aumentan la densidad de flujo radiante que se dirige sobre la superficie receptora de la radiación. Asimismo, también se ha investigado con sistemas de concentración de luz solar dando lugar al desarrollo de una amplia variedad de colectores empleados para distintas aplicaciones solares; y con reactores empleados en fotocátalisis solar, hasta llegar a los más utilizados hoy en día en fotocátalisis solar, los denominados Colectores Cilindro- Parabólicos Compuestos (CPC).

Como ya se ha comentado, un mejor aprovechamiento del espectro solar supondría una gran mejora en el desarrollo de la tecnología empleada en la degradación fotocatalítica, por lo que es necesario no solo una mejora de los sistemas de captación de radiación, sino el desarrollo de nuevos fotocatalizadores que presenten una mayor eficacia en los procesos de fotooxidación bajo irradiación con luz visible [SERPONE, 1989; OPPENLANDER, 2003].

Una estrategia interesante para el desarrollo de este nuevo tipo de fotocatalizadores es la combinación de aditivos de carbono con semiconductores que presenten actividad en la región del visible; especialmente, cuando se conoce que la incorporación de materiales de carbono puede contribuir a la mejora de los procesos fotocatalíticos [LEARY, 2011] y cuando además se ha demostrado la fotoactividad intrínseca de materiales de carbono en ausencia de semiconductor [VELASCO, 2012 A; VELASCO, 2013 A; VELASCO, 2014 A].

### 1.2.3. SEMICONDUCTORES

Los semiconductores, tan ampliamente usados en fotocátalisis, son materiales cuyo carácter conductor depende de las condiciones en las que se emplean, pudiéndose comportar como aislantes a temperaturas suficientemente bajas y a temperaturas elevadas o bajo la acción de otro método de aporte energético (como la radiación), como conductores. Este tipo de materiales se puede clasificar en dos grupos según su mecanismo de conducción: i) semiconductores intrínsecos y ii) semiconductores extrínsecos.

En el primero, la conducción que se observa es debida solo al material semiconductor y no a la presencia de elementos extraños o impurezas. En los semiconductores intrínsecos, los portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) se forman por parejas, existiendo siempre la misma cantidad tanto

de electrones libres como de huecos, por lo que, generalmente, se habla de una concentración intrínseca de portadores ( $n_i$ ) que va a depender de la temperatura. A una temperatura dada, la velocidad de generación de los portadores de carga, es igual a la velocidad de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , manteniéndose así una situación de equilibrio entre los portadores de carga. La conductividad en este tipo de materiales depende tanto de  $n_i$ , y por tanto de la temperatura, como de la movilidad de los portadores de carga, y suele ser baja, por lo que se usan en transistores y en algunos aparatos electrónicos, pero no en aplicaciones a escala industrial [CALLISTER, 1996].

El segundo grupo es el que se origina precisamente al incorporar cantidades pequeñas de sustancias que actúan como dopantes (impurezas) a los materiales semiconductores, añadiendo niveles intermedios a la estructura electrónica de los mismos. En este caso, se sustituyen átomos del semiconductor original por otros diferentes que tengan un electrón de valencia más o menos.

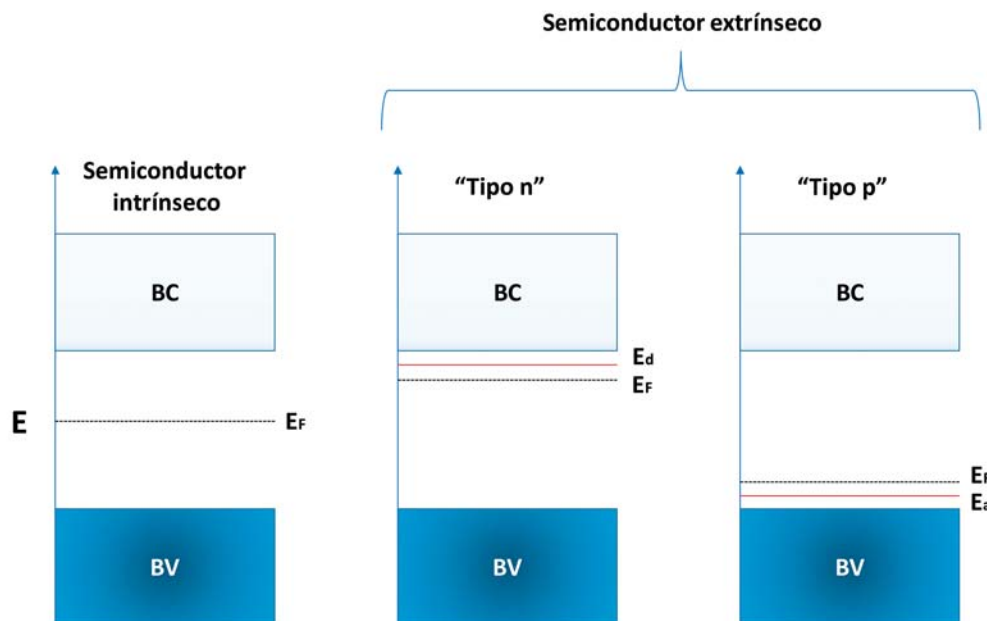
Al añadir un átomo con un electrón de valencia en exceso, este no ejercerá función alguna en el enlace y la energía requerida para liberarlo será mucho menor de la que haría falta para romper el enlace y liberar algún otro electrón; debido a ello incluso a temperaturas muy bajas puede liberarse el mismo y convertirse en un electrón de conducción. Es importante destacar, sin embargo, que el ion positivo que queda tiene alrededor suyo el mismo número de electrones que cualquiera de los átomos del semiconductor original, no creándose ningún hueco. Este tipo de semiconductores se denominan “tipo n”, porque conducen la corriente principalmente mediante electrones de conducción, siendo los electrones los portadores mayoritarios de carga y siendo esta de carácter negativo. Sin embargo, es necesario señalar que siempre existirán huecos en el material, ya que la temperatura puede originar la ruptura de enlaces por efecto térmico.

La situación opuesta a la anterior se tiene al añadir un átomo con un electrón menos, ya que en ese caso lo que se crea es un hueco, disponible para la conducción. Al crearse una vacante, los electrones de las inmediaciones se desplazarán para cubrirla, haciendo que el hueco se desplace por el material. En este caso, los huecos serán los portadores mayoritarios de carga, siendo esta de carácter positivo, denominándose por ello los semiconductores de “tipo p”.



Desde el punto de vista de la teoría de bandas, cuando se sustituye un átomo por otro de carácter donador se está introduciendo al mismo tiempo un nivel de energía ( $E_d$ ) próximo al de la BC. De forma semejante, cuando se dopa o se introducen impurezas aceptoras, se están introduciendo niveles de energía ( $E_a$ ) próximos a la BV. En ambos casos, debe considerarse que se introducen niveles discretos de energía y no bandas, ya que el número de impurezas en un semiconductor es muy pequeño (Figura 1.6).

Los defectos en un material, tales como la ausencia de un átomo en la red cristalina, pueden dar lugar a la formación de semiconductores extrínsecos tipo n o p, y de hecho algunos semiconductores ampliamente usados, tales como el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ , son óxidos no estequiométricos, termodinámicamente estables, a los que precisamente les ocurre esto.

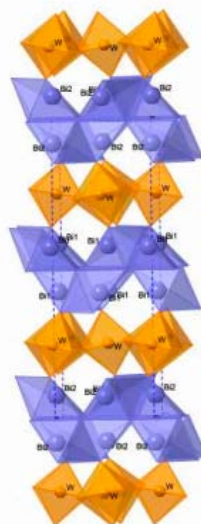


**Figura 1.6.** Representación del diagrama de bandas de un semiconductor intrínseco, y de un extrínseco tipo n y tipo p, incluyendo el nivel de Fermi ( $E_F$ ) y los niveles discretos de energía de los átomos donadores ( $E_d$ ) y aceptores ( $E_a$ ).

A continuación, se describen los dos semiconductores empleados en esta tesis doctoral, el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y el  $\text{WO}_3$ .

### 1.2.3.1. TUNGSTANATO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )

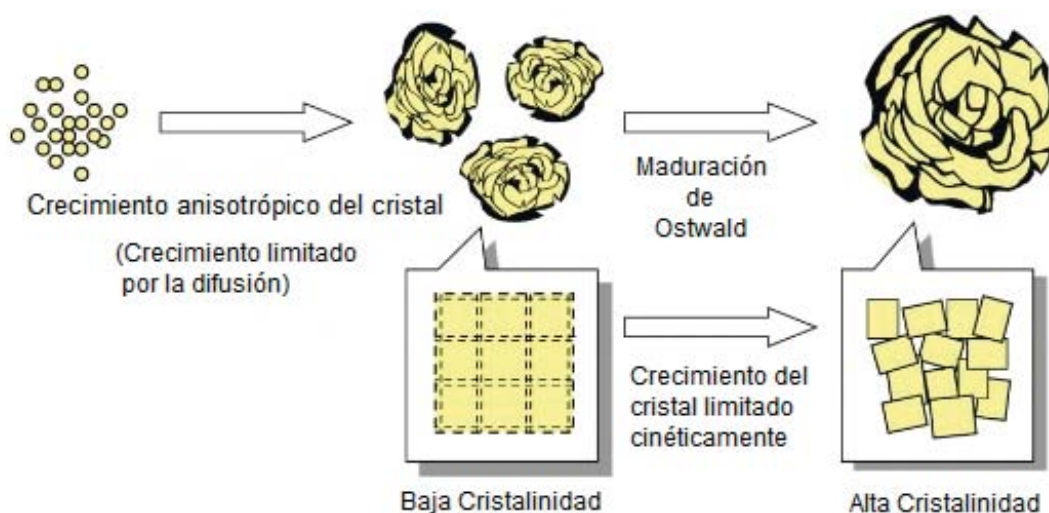
Un semiconductor que se presenta como alternativa al  $\text{TiO}_2$  y que ha mostrado un buen rendimiento bajo condiciones de luz visible es el tungstanato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), nombrado de ahora en adelante BWO. Este semiconductor tipo n, pertenece a la familia de los compuestos Aurivillius (derivados de las perovskitas), siendo el más simple de la misma, y fue propuesto por primera vez como fotocatalizador por Kudo y Hajii [KUDO, 1999]. Se caracteriza por poseer una estructura ortorrómbica, que puede explicarse como una estructura laminar conformada por capas octaédricas de tipo perovskita de octaedros  $\text{WO}_6$ , que comparten esquinas con los octaedros consecutivos presentando inclinaciones opuestas, intercaladas con capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  organizadas como pirámides de base cuadrada rotadas  $180^\circ$  (Figura 1.7) [ZHANG, 2005; FU, 2006; ZHANG, 2011]. Esta estructura es la responsable de las diversas propiedades que presenta este material: susceptibilidad dieléctrica no lineal y propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y fotocatalíticas [MANHANTY, 1991; BORDUN, 1998; MURUGAN, 1999; LUO, 2001; MURUGAN, 2001; NOGUCHI, 2001; CASTRO, 2003; JIMÉNEZ, 2003].



**Figura 1.7.** Estructura cristalina del BWO, mostrando las capas de octaedros  $\text{WO}_6$  inclinados y las capas  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  distorsionadas [MURCIA-LÓPEZ, 2013]

En los compuestos tipo  $M_xO_y$ , la BV está constituida fundamentalmente por orbitales O 2p, mientras que la BC presenta un fuerte carácter de orbital metálico d. Debido a este hecho, los valores de  $E_g$  son superiores a 3,0 eV (si la banda de conducción también tiene potencial para la reducción del agua), ocurriendo la excitación como una transferencia de carga del oxígeno al catión metálico. En estos casos, la coordinación y la electronegatividad del metal de transición tienen un efecto importante sobre la  $E_g$ . Además, también es preciso tener en cuenta la dependencia de este último parámetro con la estructura cristalina.

Sin embargo, en los sistemas ternarios  $A_xM_yO_z$ , como es el caso del BWO, la presencia de un tercer ion cambia inevitablemente la red  $M_xO_y$ , por la modificación de los ángulos de enlace M-O-M, el ambiente de coordinación del catión o la configuración poliédrica. De esta manera, la configuración electrónica también se ve modificada [ENG, 2003] y en el caso del BWO, la BV pasa a estar constituida principalmente por la hibridación de orbitales O 2p y Bi 6s ( $E^\circ$  3,26 V vs ENH), mientras que la BC se debe principalmente a los orbitales W 5d ( $E^\circ$  0,46 V vs ENH) [GUI, 2012], hecho que reduce la  $E_g$  hasta valores de 2,8-2,9 eV, aumentando la actividad del material en el rango del espectro visible. Asimismo, la estructura laminar que presenta el BWO (Figura 1.8) potencia sus propiedades fotocatalíticas, al favorecer la separación de los pares electrón/hueco gracias a las redes poliédricas Bi-O formadas, e incrementar la movilidad de los portadores de carga [FU, 2005].



**Figura 1.8.** Proceso de crecimiento de las nanolaminas de BWO y formación de una superestructura 3D tipo flor [AMANO, 2008].

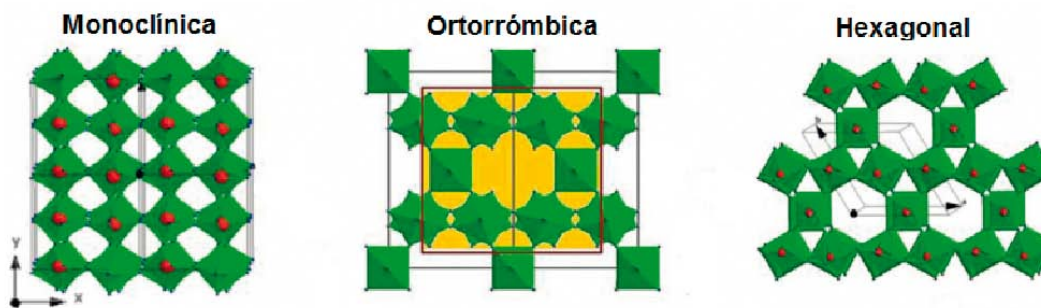
Un factor determinante en la actividad fotocatalítica del BWO es el proceso de síntesis. En él influye de forma destacada el pH a través de dos efectos: i) la concentración de iones durante la fase de envejecimiento y ii) la posible formación de oxoaniones  $\text{WO}_4^{2-}$  o polianiones de otras especies como consecuencia de la presencia de iones  $\text{OH}^-$ , que podrían dar lugar a impurezas de tipo  $\text{M}_x\text{O}_y$ . La estructura laminar del BWO va a influir también en su morfología (Figura 1.8) ya que las láminas pueden autoensamblarse y dar lugar a estructuras jerarquizadas en 3D de forma controlada, en función de parámetros de síntesis tales como el pH del medio, la temperatura o la presencia de surfactantes.

### 1.2.3.2. ÓXIDO DE TUNGSTENO ( $\text{WO}_3$ )

El óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) es un semiconductor tipo n, inocuo y estable en medio acuoso bajo condiciones ácidas. Este material presenta una estructura tridimensional de octaedros  $\text{WO}_6$  con los vértices compartidos, que deriva de la perovskita cúbica ideal (tipo  $\text{ReO}_3$ ) y que está asociada con sus propiedades electro-ópticas, electro-crómicas, ferroeléctricas y catalíticas [SVENSSON, 1985; COTTON; 1988; KUMAR, 2015]. Sin embargo, dependiendo de algunos factores tales como la temperatura de síntesis, se pueden obtener diversas estructuras cristalinas entre las que se incluyen la monoclinica, la ortorrómbica y la hexagonal, presentando cada una de ellas una  $E_g$  diferente, lo que da lugar a diferentes propiedades fotocatalíticas (Figura 1.9). Una de las propiedades más destacables del  $\text{WO}_3$  es su fuerte electrocromismo, presentando distinta coloración (variando de amarillo a azul) en función del potencial aplicado según el proceso redox:



donde  $\text{M}^+$  representa un catión monovalente ( $\text{H}^+$ , alcalinos) y se obtiene un compuesto denominado “Bronce de Tungsteno” ( $\text{M}_x\text{WO}_3$ ). El exceso de electrones en el óxido es compensado por la intercalación de cationes en la estructura cristalina.



**Figura 1.9.** Algunas estructuras cristalinas del  $\text{WO}_3$  [Adaptación RODRIGUEZ-PÉREZ, 2014]

El óxido estequiométrico está formado por iones  $\text{W}^{6+}$ , de marcado carácter ácido, y  $\text{O}^{2-}$ , de carácter ligeramente básico. El óxido no estequiométrico posee vacantes de oxígeno y, en consecuencia, algunos centros  $\text{W}^{5+}$  o  $\text{W}^{4+}$ , que forman niveles dadores de electrones en la banda prohibida del óxido. La excitación de estos niveles aumenta la concentración de electrones en la banda de conducción, comportándose como un semiconductor tipo n (exceso de electrones).

El  $\text{WO}_3$  presenta una  $E_g$  de 2,4-2,8 eV, por lo que está considerado como un fotocatalizador con una elevada capacidad de absorción de luz en el visible (en torno a un 20% de la luz solar incidente, en comparación con el 4% del óxido de titanio).

Teniendo en cuenta la posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de este semiconductor, los huecos de su capa de valencia poseen un alto poder de oxidación ( $E^\circ$  3,1-3,2 V vs ENH), termodinámicamente adecuado como para oxidar cualquier molécula orgánica. No obstante, la oxidación directa de compuestos orgánicos por los huecos es muy lenta. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semirreacciones: la oxidación del compuesto orgánico por el hueco y la reducción del oxidante por el electrón.

Al mismo tiempo, el potencial de reducción de los electrones fotogenerados en la banda de conducción de este semiconductor es de  $E^\circ$  0,5 V vs ENH, termodinámicamente inadecuado para la reducción de oxígeno disuelto en el medio acuoso. Esta característica constituye el mayor inconveniente para el uso de este semiconductor

ya que causa la acumulación de los electrones fotogenerados sobre la superficie del material, dando lugar a un incremento de la velocidad de recombinación en los pares electrón/hueco, disminuyendo de esta forma su eficiencia fotocatalítica [IRIE, 2008; NO-SAKA; 2011; WEN, 2013].

#### 1.2.4. FOTOCATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES DE CARBONO

Debido al creciente interés mostrado por la aplicación de la fotocatálisis heterogénea como técnica de descontaminación medioambiental, han sido numerosos los esfuerzos de la comunidad científica que han estado centrados, en los últimos años, en mejorar la actividad fotocatalítica de los semiconductores. Además de modificar su composición química y su estructura, realizando estudios sobre la influencia de la fase cristalina, el tamaño de partícula, proceso de síntesis, incorporación de elementos metálicos o formación de heteroestructuras con varios semiconductores, también se han diseñado nuevos materiales híbridos utilizando semiconductores y materiales de carbono, debido a las atractivas propiedades que aportan estos últimos. La amplia variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que muestran los materiales de carbono tales como carbones activados, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullerenos, espumas de carbono o el negro de carbono, hacen que sean unos candidatos excelentes para su utilización en la síntesis de fotocatalizadores mixtos semiconductor/carbono [FARIA, 2009; LEARY, 2011].

De manera general, la mejora del proceso fotocatalítico en presencia de materiales de carbono se ha atribuido a uno de los cinco roles siguientes carbono [FARIA, 2009; LEARY, 2011, ANIA, 2012]: i) modificación de las propiedades de absorción, así como estrechamiento y desplazamiento del band gap del fotocatalizador a través del dopaje de semiconductores con átomos de carbono; ii) incremento de la estabilidad de los semiconductores por inhibición de la fotocorrosión; iii) minimización de la recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados debido a: la existencia de interacciones electrónicas fuertes entre el semiconductor y los materiales de carbono, que originan una transferencia de portadores de carga entre ambos, y la actuación de los materiales de carbono como fotosensibilizadores; iv) incremento de la superficie activa y aumento del número de centros de adsorción que provocan un mejora de velocidad de reacción debido al confinamiento del contaminante en la porosidad del material de carbono y v) la fotoactividad intrínseca de materiales de carbono (Figura 1.10)



**Figura 1.10.** Roles de los materiales de carbono en fotocatalisis [Adaptación ANIA 2012]

A continuación, se describen brevemente los aspectos más notables sobre el uso de materiales de carbono en procesos de fotocatalisis heterogénea.

#### 1.2.4.1. MATERIALES DE CARBONO COMO SOPORTES DE SEMICONDUCTORES

La inmovilización de semiconductores sobre materiales de carbono porosos despertó inicialmente un enorme interés debido a que se conseguía aumentar el área superficial de los fotocatalizadores, incrementando así la superficie irradiada, y además se mejoraba el contacto entre los catalizadores y los contaminantes a través del proceso de adsorción

La mayoría de los estudios en los últimos años se han centrado fundamentalmente en la preparación de semiconductores de elevada área superficial y han pretendido 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.

Una de las etapas del mecanismo de fotodegradación que controla la cinética de la reacción es la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador [MINERO, 1992; MALATO, 2003]. El uso de un material adsorbente como soporte, provoca un aumento de la concentración del compuesto a degradar en contacto con la superficie del fotocatalizador, y este hecho, aumenta la probabilidad de que las moléculas del contaminante inicial (y/o de sus intermedios de oxidación) entren en contacto con las especies fotogeneradas durante la iluminación del fotocatalizador, aumentando de esta forma la eficiencia del proceso de fotodegradación.

Algunos estudios han demostrado también, que el uso de materiales de carbono como soportes 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]. Se muestra así un efecto sinérgico entre los semiconductores y los materiales de carbono, que va a afectar fundamentalmente a la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos [MATOS, 1998, 1999]. Otros autores han señalado también que el uso de materiales de carbono puede dar lugar al desplazamiento del intervalo de absorción de luz del semiconductor hacia la región visible del espectro [HERRMANN, 1999 B; ARAÑA, 2003 B; BYRAPPA, 2006; WANG, 2007; SOBANA, 2008; MA, 2011].

Entre los materiales de carbono porosos usados como soportes, los carbones activados son los más utilizados debido a la versatilidad de sus propiedades y a su bajo coste, el cual 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 se persigue principalmente un doble objetivo [PUMA, 2008]:

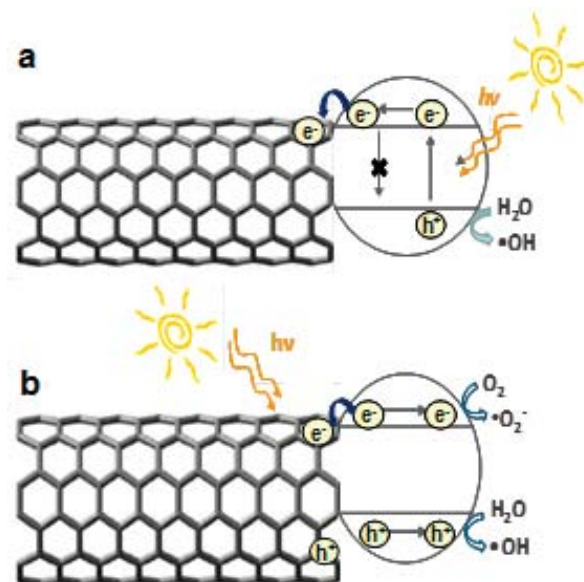
i) Favorecer el contacto entre el compuesto a degradar y el catalizador, lo que supone pre-concentrar el contaminante sobre la superficie de degradación, acelerando de este modo el proceso de descomposición mediante la transferencia de moléculas adsorbidas a la superficie del semiconductor. Además, la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

ii) Aumentar el tamaño medio de partícula del fotocatalizador, facilitando de este modo su recuperación del medio de reacción por simple decantación o filtración.



En función del método de preparación del fotocatalizador mixto y de las características texturales del material de carbono (superficie específica, tamaño de poro, volumen de poros) pueden obtenerse materiales con rendimientos fotocatalíticos de lo más variable, siendo necesario establecer una relación óptima entre semiconductor y material de carbono para cada sistema de reacción [LIM, 2011]. Otro factor influyente en la eficiencia de la reacción es la química superficial del material de carbono, ya que va a determinar la interacción con los compuestos orgánicos contaminantes. La capacidad de adsorción de los materiales de carbono, va a limitar la accesibilidad y la difusión del contaminante a través de la estructura porosa del soporte hasta la superficie del semiconductor, afectando a la cinética del proceso y de esta forma a su eficiencia.

En el caso de materiales de carbono no porosos en los que no se produce el fenómeno de adsorción, se han propuesto dos tipos de mecanismos diferentes; el primero, basado en la separación de las cargas fotogeneradas en presencia de la matriz carbonosa (Figura 1.11.a); el segundo, atribuyendo al material de carbono un papel como fotosensibilizador (Figura 1.11.b).



**Figura 1.11.** Mecanismo basado en a) la separación de cargas en presencia del material de carbono y b) la actuación del material de carbono como fotosensibilizador [Adaptación DE VELASCO, 2012 C].

El primer mecanismo se basa en la habilidad de los materiales de carbono para estabilizar los electrones fotogenerados en la superficie del semiconductor a través de su deslocalización en las capas grafénicas del material de carbono (que actúan como centros de almacenamiento), dando lugar a un descenso significativo en la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . Este hecho, asimismo, facilita la movilidad de los huecos generados hacia la superficie externa del material, donde puedan participar en reacciones de oxidación [WOAN, 2009]. Esta idea se ha utilizado para explicar el comportamiento fotoquímico de fotocatalizadores mixtos de  $TiO_2$ -C, ZnO-C,  $WO_3$ -C, en los que los materiales de carbono empleados presentaban conductividad metálica, como por ejemplo los nanotubos de carbono o el grafeno [JIANG, 2005; YU, 2007; XU, 2007; WOAN, 2009; CHEN, 2010; TIAN, 2012].

El segundo mecanismo atribuye al material de carbono incorporado el papel de fotosensibilizador, considerándolo capaz de inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor, favoreciendo así la formación de especies reactivas como los radicales  $OH^\cdot$  y  $O_2^\cdot-$  [LETTMANN, 2001; WANG, 2005; MURCIA-LÓPEZ, 2013]. A su vez, el material de carbono cargado positivamente, quitaría un electrón de la banda de valencia del semiconductor, dando lugar a la generación de un hueco, que a su vez podría reaccionar con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material y formar radicales  $OH^\cdot$  o bien dar lugar a la oxidación directa del contaminante [CARRAWAY, 1994]. La generación de un mayor número de radicales en este tipo de fotocatalizadores mixtos semiconductor-carbono ha sido confirmada mediante técnicas espectroscópicas [MORELLI, 1998; HURUM, 2006; CARMONA, 2015].

#### 1.2.4.2. SEMICONDUCTOR 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]. Este hecho, constituye un aprovechamiento del espectro solar, así como una gran reducción de los costes globales del proceso fotocatalítico. El mecanismo por el cual, el dopaje con carbono de un semiconductor mejora la actividad fotocatalítica, aún no está muy claro, existiendo gran controversia por ello, pero sí se sabe que está íntimamente ligado al método de síntesis escogido. Entre los

mecanismos propuestos, se pueden mencionar: la introducción de impurezas de carbono que pueden generar estados localizados en el interior de la banda prohibida, la sustitución aniónica, por formación de enlaces de tipo catión metálico-C y la formación de centros de color como consecuencia de defectos relacionados con la presencia de vacantes de oxígeno [DIVALENTIN, 2005; PAN, 2007; LEARY, 2011].

Los procedimientos para llevar a cabo el dopado de semiconductores con carbono son variados, utilizándose desde la carbonización de un precursor de carbono depositado sobre la superficie del semiconductor, a la pirólisis de precursores que contengan en su formación los elementos deseados, la síntesis hidrotermal o la deposición química en fase vapor (CVD).

### 1.2.4.3. MATERIALES DE CARBONO COMO FOTOCATALIZADORES

Estudios llevados a cabo durante los últimos años, algunos de ellos en nuestro grupo de investigación, han descrito el comportamiento fotocatalítico de ciertos materiales de carbono bajo condiciones de irradiación UV-Vis en ausencia de semiconductores [LUO, 2009; VELASCO, 2010; VELASCO, 2012 A].

Experimentos de fotodegradación de fenol llevados a cabo en disolución, únicamente con la presencia de materiales carbonosos con diferentes propiedades físico-químicas y texturales, indican que algunos de estos materiales presentan actividad fotocatalítica intrínseca, dando este resultado una nueva lectura del efecto sinérgico previamente observado entre ambas especies en los procesos fotocatalíticos [VELASCO, 2010; VELASCO, 2012 A; VELASCO, 2012 B; HARO, 2012; VELASCO, 2014 B; VELASCO, 2015; GOMIS-BERENGUER, 2016] Además, un hecho especialmente remarcable, es la confirmación mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), de la capacidad de algunos materiales de carbono de generar radicales OH<sup>•</sup>, al ser irradiados en medio acuoso, llegando a generar una cantidad similar o incluso mayor de radicales que el TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25) [VELASCO, 2013 A; VELASCO, 2013 B]. Entre los materiales de carbono utilizados en los distintos estudios llevados a cabo, hay que señalar la presencia de carbones activados de origen mineral y vegetal, materiales

de carbono de naturaleza hidrófoba e hidrófila, carbones porosos obtenidos a partir de técnicas de nanomoldeo y carbonización hidrotermal, carbones con distinto grado de grafitización, grafitos, grafitos expandidos, etc.

El origen de este comportamiento o su relación con las propiedades de los materiales de carbono, tales como la naturaleza hidrofílica o el contenido de materia mineral inorgánica de los mismos, aún es bastante incierto, siendo este hecho un punto de estudio de los diversos grupos de investigación centrados en esta temática.

Tal y como se ha mencionado, aún se necesita profundizar en algunos aspectos, tales como la composición, para comprender el proceso de fotooxidación de un determinado compuesto utilizando materiales de carbono como catalizadores. El mecanismo más plausible, sin embargo, parece estar relacionado con la generación de portadores de carga durante la exposición del material de carbono a la radiación. Una de las hipótesis plantea que una fracción del flujo de fotones incidente en el material de carbono provocaría la generación de portadores de carga, los cuales se podrían difundir a través de las capas grafénicas del mismo. Esta migración de electrones fotogenerados, minimizaría la recombinación de los mismos, favoreciendo una transferencia hacia las moléculas adsorbidas en el material de carbono, ya sean estas, de la sustancia contaminante o de agua. Los portadores de carga fotogenerados, presentarían un potencial redox suficiente para generar especies altamente reactivas ( $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) que reaccionaran con el contaminante, o incluso para poder oxidar directamente al contaminante [VELASCO, 2013 A; VELASCO, 2013 B].

La formación de  $\text{OH}^{\cdot}$  al irradiar materiales de carbono con energía de longitud de onda adecuada podría ocurrir tanto en la superficie externa en contacto con la disolución acuosa [CHOI, 2006; QUAN, 2007; VELASCO, 2013 A; VELASCO, 2013 B; VELASCO, 2015], como en el interior de los poros, siendo esta última debida a la coadsorción de agua junto con el contaminante en la porosidad del material de carbono [VELASCO, 2011]. Teniendo en cuenta que el carbón activado es el adsorbente más empleado en procesos de descontaminación de aguas, estos resultados abren 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.

Asimismo, también se ha demostrado la actividad fotoquímica de materiales de carbono nanoporosos bajo luz visible, en estudios llevados a cabo bajo un haz de luz monocromática y en ausencia de semiconductores. Concretamente, se ha verificado la capacidad de determinados materiales carbonosos de transformar fotones de baja energía del espectro visible en reacciones químicas, tales como la foto-oxidación de fenol o la ruptura fotoelectroquímica del agua [VELASCO, 2014 A; VELASCO, 2015; GOMIS-BERENGUER, 2016].

Los resultados obtenidos hasta ahora en la aplicación de materiales de carbono como fotocatalizadores suponen un punto de partida para estudios que aborden el acoplamiento de la degradación fotocatalítica de contaminantes refractarios con tecnologías de adsorción clásicas que empleen materiales de carbono altamente desarrollados, pudiendo ser este un interesante tema de investigación a desarrollar por la comunidad científica en los próximos años.

En esta tesis doctoral se ha estudiado el efecto de la combinación de materiales de carbono que presentan fotoactividad intrínseca, con semiconductores con fotoactividad en el espectro visible, en reacciones de degradación de contaminantes persistentes en medio acuoso.



## **2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO**



## 2.1. OBJETIVOS

En la presente tesis doctoral se aborda la Fotocatálisis UV/Vis con Catalizadores Mixtos Semiconductor/carbono para la Descontaminación de Aguas. Concretamente, la investigación se ha centrado en evaluar la influencia de algunos materiales de carbono que presentan fotoactividad intrínseca, en el rendimiento fotocatalítico de semiconductores con actividad en la región visible del espectro.

El primer objetivo de este trabajo consistió en la síntesis y caracterización de fotocatalizadores mixtos que presentan actividad en la región visible del espectro:  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /material de carbono (BWO/C) y  $\text{WO}_3$ /material de carbono ( $\text{WO}_3$ /C). La elección de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{WO}_3$  como semiconductores se debió, principalmente, a su actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible, así como a su estabilidad química y otra serie de características señaladas anteriormente en la sección 1.2.3.

En relación a los materiales de carbono empleados como aditivos, se utilizó un grupo de materiales carbonosos de diversa naturaleza y origen (p. ej., sintetizados a través de tratamientos termoquímicos, y de origen comercial), con un amplio abanico de propiedades físico-químicas y estructurales, y que presentan, todos ellos, una característica común importante para este trabajo (según estudios fotocatalíticos llevados a cabo con anterioridad, en el grupo de investigación en el cual se ha desarrollado esta tesis doctoral), como es poseer fotoactividad intrínseca cuando son expuestos a irradiación de longitud de onda adecuada para llevar a cabo reacciones de fotooxidación en ausencia de semiconductores.

Asimismo, todos los materiales empleados fueron sometidos a una extensa caracterización, haciendo especial hincapié en la textura (adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ ), química superficial (composición química, EDR, DRX, ensayos de hidrofobicidad, adsorción de  $\text{NH}_3$ , valoraciones potenciométricas, determinación  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) y morfología (SEM); con el objetivo de poder relacionar las características químicas, texturales y estructurales del material con su comportamiento fotocatalítico.

El segundo objetivo marcado fue la determinación de las condiciones operacionales óptimas de trabajo para los sistemas fotocatalíticos estudiados, incluyendo la carga de catalizador,



la concentración inicial de contaminante, o la preparación de los fotocatalizadores mixtos semiconductor/carbono a través de distintas rutas sintéticas.

La evaluación de la fotoactividad de los catalizadores preparados, empleando radiación solar simulada, fue el tercer objetivo perseguido. Debido a la naturaleza porosa de los materiales de carbono, y por tanto de los catalizadores mixtos, fue necesario desarrollar una modificación en el diseño de los ensayos fotocatalíticos, que consistió en incluir una etapa previa de adsorción del contaminante, con el objetivo de evaluar la desaparición del contaminante de manera inequívoca al proceso fotocatalítico, descartando eliminación por adsorción. La eficiencia del proceso fotooxidativo de degradación de la rodamina B empleando los fotocatalizadores sintetizados se evaluó a través del análisis de la calidad del agua resultante mediante técnicas cromatográficas, espectrofotométricas y determinación del grado de mineralización.

Por último, el cuarto objetivo establecido fue determinar el papel de los materiales de carbono empleados en el proceso de fotodegradación de la rodamina B, analizando el efecto sinérgico establecido entre los mismos y los semiconductores utilizados en la formación de los fotocatalizadores mixtos y su influencia en el mecanismo de fotodegradación del contaminante.

## 2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

A continuación, se expone la estructura capitular en la que se encuentra dividida esta tesis doctoral.

El primer capítulo está dedicado a establecer el estado del arte sobre la temática que contempla esta tesis doctoral. Aquí, se aborda la problemática actual de la contaminación de las aguas por los denominados contaminantes emergentes, y se detallan los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea, como una de las técnicas de oxidación avanzada más eficientes y prometedoras para la degradación de contaminantes presentes en agua. Además, se describen las distintas estrategias para llevar a cabo el proceso fotocatalítico bajo radiación solar, haciendo especial hincapié en el uso de materiales de carbono como soportes y aditivos de semiconductores.

En el segundo capítulo se describen los objetivos planteados en la tesis doctoral, así como la estructura de la misma.

El tercer capítulo recoge una descripción de todos los materiales empleados, así como de todos los procedimientos de síntesis de los fotocatalizadores, técnicas de caracterización y dispositivos experimentales empleados.

Los resultados de la amplia caracterización textural, química y estructural de los fotocatalizadores mixtos desarrollados, se encuentran recogidos en el cuarto capítulo. Asimismo, se recogen también los resultados obtenidos al llevar a cabo la fotodegradación de la rodamina B con dichos fotocatalizadores mixtos, estudiando el efecto de algunos parámetros operacionales de los sistemas fotocatalíticos, tales como la carga de catalizador, la concentración inicial de contaminante, el método de síntesis del fotocatalizador, la cantidad de material de carbono añadida. El mecanismo de degradación de la Rodamina B también ha sido analizado en este capítulo, así como la influencia de los materiales de carbono en el proceso fotocatalítico y la importancia de la elección adecuada del binomio fotocatalizador/material de carbono en función de la naturaleza del contaminante.

En el quinto capítulo se exponen las principales conclusiones derivadas de los resultados obtenidos en el transcurso de esta tesis doctoral. Conforme al Reglamento de Estudios de Doctorado (BOPA 146, 25/6/2013) y con el propósito de la obtención de la mención de Doctor Internacional, tanto las conclusiones como el resumen de la tesis doctoral se presentan, además de en castellano, en inglés.

El sexto capítulo recoge todas las referencias bibliográficas utilizadas para la escritura de la presente tesis doctoral.

En los Anexos I y II se presentan algunos resultados complementarios, que pueden ayudar a la comprensión del cuarto capítulo. Concretamente, el Anexo I recoge las isotermas de adsorción de la rodamina B en algunos de los materiales de carbono usados, así como las cinéticas de adsorción de dicho compuesto en diversos fotocatalizadores mixtos empleados. También se incluye en este anexo, el análisis elemental de los materiales de carbono empleados y su estudio mediante la técnica de desorción a temperatura programada (DTP). Por otra parte, en el Anexo II se recoge el efecto del proceso de calcinación sobre la cristalinidad de los semiconductores en solitario, así como la caracterización textural de los materiales de carbono empleados como aditivos y las isotermas de CO<sub>2</sub> de los fotocatalizadores mixtos empleados en este trabajo.

## 2.2. PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

---

En los Anexos III y IV se enumeran las Publicaciones (7 artículos en revistas científicas) y las Contribuciones a Congresos (3 volúmenes colectivos, 2 conferencias invitadas, 7 comunicaciones orales y 5 comunicaciones en panel) a las que han dado lugar los resultados obtenidos durante el periodo de realización de esta tesis doctoral.



### **3. EXPERIMENTAL**



### 3.1. MATERIALES

#### 3.1.1. SEMICONDUCTORES

Debido principalmente a su fotoactividad bajo luz visible, los semiconductores seleccionados para llevar a cabo este estudio son el tungstanato de bismuto y el óxido de tungsteno, cuyas propiedades han sido descritas en el capítulo 1.

##### 3.1.1.1. TUNGSTANATO DE BISMUTO

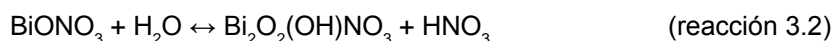
El tungstanato de bismuto se sintetizó mediante un procedimiento hidrotermal utilizando nitrato de bismuto y tungstanato de sodio como precursores de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{W}^{6+}$ , respectivamente [MURCIA-LÓPEZ 2013]. Se prepararon disoluciones de ambos reactivos tal y como se detalla a continuación:

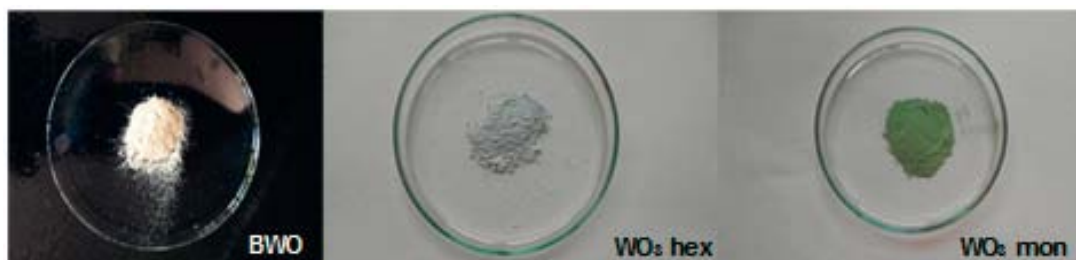
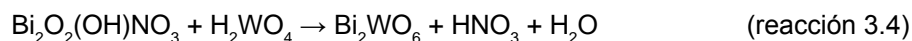
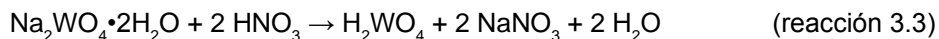
i) 0,01 M de nitrato de bismuto pentahidratado,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $10 \text{ cm}^3$  de ácido acético glacial,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

ii) 0,005 M de tungstanato de sodio dihidratado,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $90 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

Ambas disoluciones se mezclaron, añadiendo lentamente la primera sobre la segunda, dando lugar a una suspensión de color blanco de pH 2, que se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Posteriormente, esta suspensión se transfirió a un autoclave de teflón no agitado recubierto de una camisa de acero para llevar a cabo un tratamiento hidrotermal a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 horas. Se obtuvo así, y tras una filtración a vacío, un precipitado de color amarillento. El sólido se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 17 horas (Figura 3.1). La nomenclatura del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  obtenido es BWO. En algunos casos, el semiconductor fue calcinado en aire a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo la nomenclatura asignada "calc".

Las reacciones que tienen lugar durante la síntesis hidrotermal se recogen a continuación:

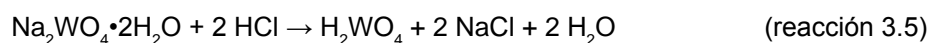




**Figura 3.1.** Imagen del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (derecha) y del  $\text{WO}_3$  (centro) obtenidos por síntesis hidrotermal, y del  $\text{WO}_3$  comercial (izquierda).

### 3.1.1.2. ÓXIDO DE TUNGSTENO

Se preparó una disolución 0,12 M de tungstanato de sodio dihidratado,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en 65  $\text{cm}^3$  de agua destilada; a continuación se adicionaron 0,94 g de cloruro de sodio, NaCl, obteniéndose una disolución transparente de pH 9,6. El pH de esta solución se ajustó hasta un valor de 2, adicionando 10  $\text{cm}^3$  de una solución 1,5 M de ácido clorhídrico. La disolución se transfirió al autoclave de teflón y se sometió a un tratamiento hidrotermal a 180 °C durante 24 horas. El precipitado resultante, de color azul muy tenue, se filtró y a continuación se lavó con agua destilada y etanol, secándose, finalmente, a 80 °C durante 17 h. La nomenclatura del material obtenido y mostrado en la Figura 3.1, es  $\text{WO}_3$  hex. Al igual que en el caso del tungstanato de bismuto, en algunos casos el  $\text{WO}_3$  sintetizado se calcinó a 300 °C en aire. Las reacciones que transcurren durante la síntesis hidrotermal son:



Asimismo, se utilizó un óxido de tungsteno comercial (Sigma-Aldrich, pureza > 99,9 %) con fines comparativos. La nomenclatura asignada a este material fue  $\text{WO}_3$  mon.

### 3.1.2. MATERIALES DE CARBONO

En la preparación de los fotocatalizadores mixtos semiconductor/carbono se emplearon varios materiales de carbono con diferentes propiedades físicoquímicas, texturales y estructurales.

#### 3.1.2.1. HIDROCHAR DE CARBONO

Hidrochar con morfología esférica obtenido a través de un tratamiento hidrotermal de una disolución acuosa 0,5 M de glucosa. Un volumen de 300 cm<sup>3</sup> de dicha solución se trató a 170 °C (velocidad de calentamiento de 100 °C/h) durante 10 h en un autoclave, obteniéndose un residuo sólido carbonoso de color marrón. A continuación, se realizaron tres ciclos de centrifugación y lavado con agua, y otros tres ciclos con etanol. Una vez lavado, el sólido se secó a 60 °C durante 17 h. La nomenclatura asignada a este material es HC.

#### 3.1.2.2. CARBÓN ACTIVADO

Carbón activado comercial obtenido por activación química con ácido fosfórico de un precursor lignocelulósico (cáscara de coco), y que se utiliza en la industria farmacéutica como adsorbente de compuestos orgánicos. En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a este carbón activado es CV. Debido a la elevada funcionalización y carácter ácido de este carbón activado, y con objeto de evaluar la influencia de los grupos superficiales en las propiedades de los fotocatalizadores mixtos, se modificó su composición química mediante un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (i.e., 450 y 850 °C) empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, un flujo de gas inerte de 100 cm<sup>3</sup>/min y un tiempo de recocido de 60 min. La nomenclatura asignada a estas muestras es CVH4 y CVH8, tras el tratamiento a 450 y 850 °C, respectivamente.

#### 3.1.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono de pared múltiple NC 3100, comercializados por Nanocyl [NANOCYL, 2016], y obtenidos por deposición catalítica química en fase vapor y posterior



purificación hasta conseguir un contenido de carbono superior al 95%. Presentan una morfología en forma de hilos desordenados de una longitud aproximada de 1,5  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de 9,5 nm. En lo sucesivo, la nomenclatura asignada a este material es CNT.

#### **3.1.3. FOTOCATALIZADORES MIXTOS SEMICONDUCTOR/CARBONO**

La preparación de los fotocatalizadores mixtos semiconductor/carbono se llevó a cabo de dos formas diferentes:

a) Síntesis hidrotermal en una etapa, siguiendo el procedimiento para la preparación de los semiconductores anteriormente descrito en el apartado 3.1.1. Previamente, se dispersó el material de carbono en la disolución o dispersión de reactivos precursores mediante ultrasonidos (15 minutos) y agitación (15 minutos). A los fotocatalizadores mixtos semiconductor/carbono obtenidos en una sola etapa por síntesis hidrotermal se les ha añadido la terminación SH en su nomenclatura.

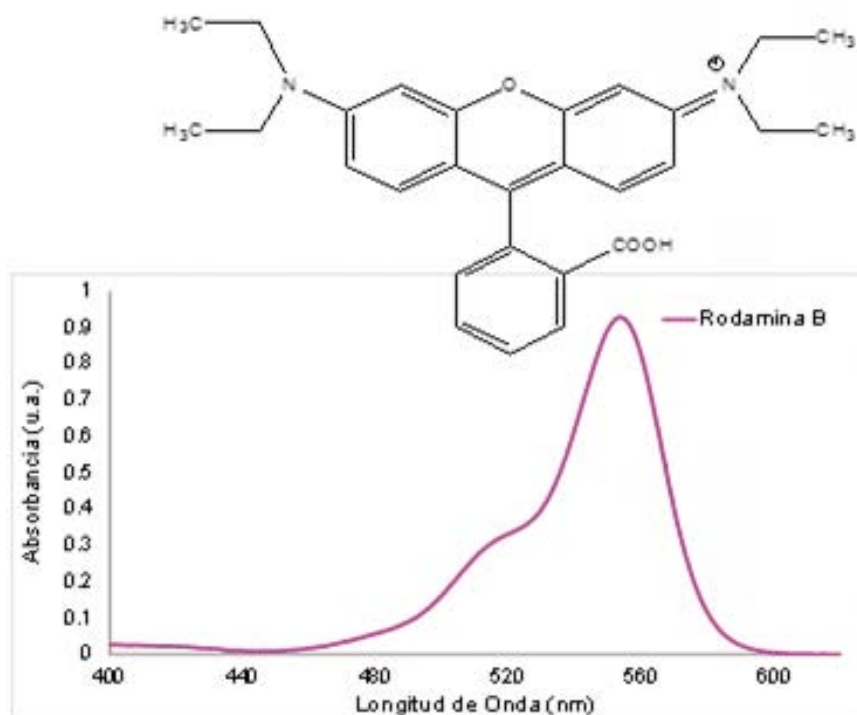
b) Mezcla física de los componentes individuales preparados anteriormente en las proporciones adecuadas. En el caso los fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$  preparados por este procedimiento de mezcla física, el semiconductor empleado fue el  $\text{WO}_3$  comercial ( $\text{WO}_3$  mon). La nomenclatura asignada a los fotocatalizadores semiconductor/carbono obtenidos por mezcla física es MF.

Las cantidades necesaria de material de carbono se ajustaron para obtener porcentajes en peso del 2 y 5% en los fotocatalizadores mixtos resultantes respecto al semiconductor.

#### **3.1.4. CONTAMINANTE**

Tal y como se mencionó en el capítulo 1, como contaminante se seleccionó la rodamina B (RoB), un colorante derivado del xanteno, soluble en agua, y anfótero, que se emplea como colorante láser, trazador de aguas o biomarcador y se encuentra frecuentemente en aguas residuales procedentes de la industria química y textil. La estructura química de la rodamina

B y su espectro de absorción visible-ultravioleta se presentan en la Figura 3.2. Como se puede observar, la rodamina B presenta una marcada absorción de luz en el espectro visible (con un máximo de absorción a una longitud de onda de 553 nm). Estas características ópticas determinan el proceso de fotodegradación por fotólisis (es decir, en ausencia de catalizador) de la RoB en función de la fuente de iluminación empleada [CHUN, 2000]. Así, su degradación directa utilizando radiación solar no es despreciable (ver capítulo de discusión).



**Figura 3.2.** Estructura química y espectro UV-Visible de la Rodamina B.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Con el objeto de elucidar la influencia del material de carbono en los procesos de fotooxidación de los contaminantes estudiados, se realizó un análisis exhaustivo de las características texturales y químicas de los fotocatalizadores sintetizados. A continuación, se describen brevemente las técnicas empleadas.

### 3.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

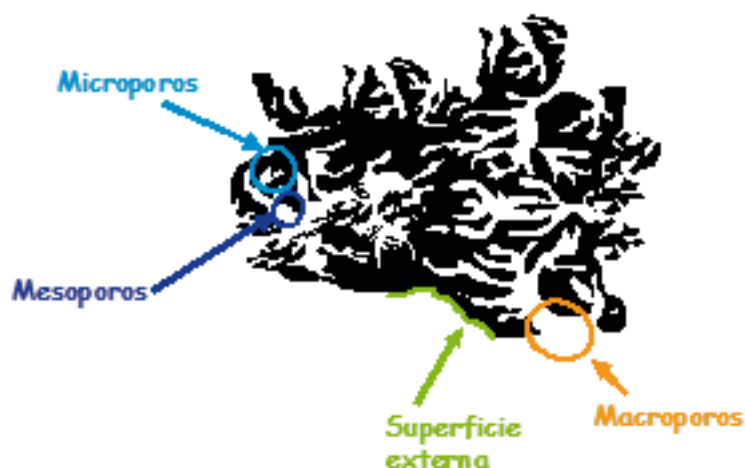
La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [SING, 1985; THOMMES, 2015]. La caracterización textural comprende la determinación de:

- a) Superficie específica, definida como el área superficial por unidad de masa de sólido.
- b) Volumen específico de poros, que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido.
- c) Tamaño o anchura de poro, suponiendo una geometría definida.
- d) Distribución de tamaños de poro, que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro.

Dubinin propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC [DUBININ, 1960; THOMMES, 2015], atendiendo a sus dimensiones. Comúnmente expresado como anchura de poro, esta 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 3.3):

- i) Microporos: poros con una anchura menor de 2 nm.
- ii) Mesoporos: poros con anchura comprendida entre 2 y 50 nm.
- iii) Macroporos: poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

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).



**Figura 3.3.** Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC.

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 que se han utilizado en este trabajo para la caracterización textural de los materiales empleados se describen a continuación.

#### 3.2.1.1. DENSIDAD REAL

La densidad real de un sólido poroso se define como la masa del sólido por unidad de volumen libre de poros. 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 debido a su baja reactividad química y su pequeño tamaño, que permiten que pueda acceder a temperatura ambiente al interior de poros mayores de aproximadamente 0,42 nm de diámetro [WALKER, 1988].

Las medidas de densidad real fueron realizadas en un picnómetro Accupyc 1330T Multivolumen de la firma Micromeritics termostatzado a 35 °C [PARRA, 2006]. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 120 °C durante 17 horas.

### 3.2.1.2. ADSORCIÓN DE GASES O VAPORES

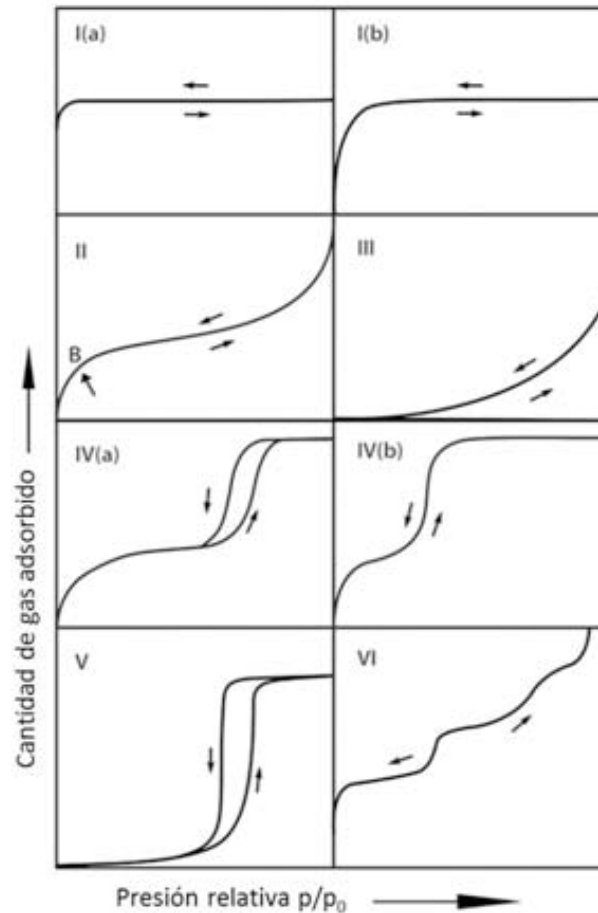
Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas o vapor a una presión definida, comienza la adsorción de gas por parte del sólido; observándose, hasta alcanzar el equilibrio, un decrecimiento en la presión gaseosa y un incremento de masa en el sólido. La cantidad de gas que toma 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:

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_{T, gas, sólido} \quad (\text{ecuación 3.1})$$

siendo  $p^0$  la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de la medida y  $p/p^0$ , la 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 isotermas 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 isotermas de adsorción más aceptada es la propuesta por la IUPAC [THOMMES, 2015], que distingue seis tipos de isotermas de adsorción, y que se muestra en la Figura 3.4. 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.



**Figura 3.4.** Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción de gases [THOMMES, 2015].

La isoterma tipo Ia, 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 Ib es una variante donde los microporos son anchos, y por ello la concavidad es mucho más marcada en este caso que la anterior, llegando igualmente a su posterior zona de 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, la adsorción-desorción es totalmente reversible.

El tipo III se relaciona con procesos de adsorción en sólidos macroporosos o 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 IVa se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis, y se considera típica de sólidos mesoporosos. Es similar al tipo IIa en la zona de presiones bajas e intermedias, si bien a presiones medias comienza la condensación capilar en los mesoporos. La forma y extensión del bucle de histéresis depende del adsorbato y del adsorbente. La isoterma tipo IVb, por el contrario, no presenta ese bucle, presentando un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.

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. Es característica de adsorción de vapor de agua en carbones activados, en vidrios, etc.

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 rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 o 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. No es muy habitual.

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 gases 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 °C para N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente) implica una cinética de adsorción más rápida para el dióxido de carbono. Como consecuencia de la baja difusión del nitrógeno a temperatura criogénica, los microporos con dimensiones próximas a las de ambas moléculas (ca. 0,4 nm) no se llenan de gas [RODRÍGUEZ-REINOSO, 1984]. Se ha propuesto que la adsorción de dióxido de carbono a 0 °C permite determinar el volumen de microporos estrechos, mientras que la de nitrógeno a -196 °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<sub>2</sub> se suele utilizar para la caracterización completa de materiales (mesoporosidad y microporosidad), mientras que el CO<sub>2</sub> da información sobre la microporosidad estrecha (tamaño inferior a 0,70 nm)

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

#### • Ecuación BET

El cálculo de la superficie específica a partir de una isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido. Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica a partir de datos de adsorción, que suelen ser de carácter semiempírico. En este trabajo se ha utilizado el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (ecuación BET) para la determinación de la superficie específica [BRUNAUER, 1938]. La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET proporciona, a partir de datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de N<sub>2</sub>, el volumen de la monocapa adsorbida, y por lo tanto un valor del área superficial de la muestra estudiada. La ecuación BET presenta la siguiente forma:

$$\frac{X}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} X \quad (\text{ecuación 3.2})$$



donde  $n$  es la cantidad de gas adsorbido a una presión  $p$ ,  $n_m$  es el gas adsorbido en la monocapa,  $X$  es la presión relativa ( $p/p^0$ ) y  $C_{BET}$  un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente. Esta ecuación se puede linealizar en varias formas, una de las cuales es [PARRA, 1995]:

$$\frac{X}{n(1-X)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \left[ \frac{1-X}{X} \right] \quad (\text{ecuación 3.3})$$

El empleo de esta forma linealizada facilita la elección del intervalo experimental sobre el cual puede o debe aplicarse la ecuación BET. El análisis es particularmente adecuado para sólidos microporosos, donde la aplicación del método tradicional resulta más problemática [PARRA, 1995]. Las superficies específicas determinadas por ambos procedimientos difieren solo ligeramente, pero el valor de  $C_{BET}$  calculado con esta alternativa es mucho más consistente con la naturaleza de la superficie, debido a que la detección del intervalo de aplicación de la ecuación es mucho más restrictiva y precisa. Se evita así obtener valor negativos de este parámetro, y se cumple con las recomendaciones de la IUPAC para la determinación del área BET [THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 2014].

• **Ecuación de Dubinin-Radushkevich**

Esta ecuación se usa para el análisis de las isotermas de adsorción correspondientes a sólidos esencialmente microporosos:

$$\ln W = \ln W_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (\text{ecuación 3.4})$$

dónde  $W$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a la temperatura  $T$  y a la presión relativa  $p/p^0$ ,  $W_0$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato;  $\beta$  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  $E_0$  ( $\text{kJ/mol}$ ) 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 de Barret, Joyner y Halenda**

Es uno de los métodos más empleados en el tratamiento de isothermas de adsorción de materiales mesoporosos, puesto que permite obtener la distribución del tamaño de mesoporos. Se basa en el fenómeno de condensación capilar, el cual se expresa de forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin [THOMSON, 1871], y que permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor -relacionando la presión del vapor en equilibrio con el sólido con el radio de curvatura del menisco creado al llenarse el poro, la tensión superficial y el volumen molar-. Este método de análisis asume que los poros del material poseen geometría cilíndrica, que la ecuación de Kelvin es aplicable en todo el intervalo de presiones relativas, que la curvatura del menisco está controlada por el tamaño y forma del poro, que los poros son rígidos con paredes definidas y que el llenado y vaciado de poros es independiente de su ubicación dentro de la red porosa. Además supone que todos los poros se encuentran llenos, por lo que se aplica a la rama de desorción (para la rama de adsorción hay que introducir correcciones respecto a la forma del menisco durante el llenado/vaciado de poros cilíndricos). En esta situación, se calculan los radios de los núcleos de los poros, mediante la ecuación de Kelvin, ajustando el radio al espesor de la capa adsorbida a diferentes presiones relativas. A continuación se presenta la ecuación de Kelvin y la ecuación del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) generalizada [BARRET, 1951].

$$RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \gamma \bar{v} \cos \theta \quad (\text{ecuación 3.5})$$

$$V_k = \left( \frac{r_k}{r_k - t_{xk}} \right)^N \left[ \Delta V_k^c - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{S_i}{N r_i^{N-1}} \left\{ (r_i - t_{xk})^N - (r_i - t_{x(k-1)})^N \right\} \right] \quad (\text{ecuación 3.6})$$

$$S_i = N \left[ \frac{V_i}{r_i} \right] \quad (\text{ecuación 3.7})$$

$$\text{donde } \left\{ \begin{array}{l} N = 3, \text{poros esféricos} \\ N = 2, \text{poros cilíndricos} \\ N = 1, \text{poros planos} \end{array} \right\} \text{ Rama de desorción}$$

$$\{N=1, \text{poros cilíndricos}\} \text{ Rama de adsorción}$$

• **Método DFT**

Se aplica 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:

$$n(p) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} f(w)\rho(p, w)dw \quad (\text{ecuación 3.8})$$

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 (NLDFT) [EVANS, 1984]. La NLDFT 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]. Recientemente, Jagiello y colaboradores [JAGIELLO, 2013] han introducido otras aproximaciones al modelo NLDFT en función de la rugosidad y heterogeneidad superficial energética de los poros, su geometría y dimensionalidad para materiales de carbono. Este nuevo modelo 2D-NLDFT-HS permite mejorar el ajuste y la interpretación física de las distribuciones de tamaños de poro obtenidas en materiales de carbono porosos.

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. El volumen de microporos se calculó mediante la ecuación de Dubinin Radushkevich (DR) aplicada a las isothermas de adsorción de  $N_2$ , y la microporosidad más estrecha se determinó mediante las isothermas de adsorción de  $CO_2$  a  $0$  °C, aplicando también la ecuación de DR. El volumen total de po-

ros, se calculó a partir de la cantidad de  $N_2$  adsorbido a una presión relativa de 0,99. Para los semiconductores y los catalizadores de baja porosidad, el volumen de mesoporos se calculó con el método BJH [BARRET, 1951] aplicado a la isoterma de desorción de nitrógeno y utilizando para el espesor de multicapa adsorbida el proporcionado por la ecuación de Halsey [HALSEY, 1948]

$$\ln W = \ln W_0 - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (\text{ecuación 3.9})$$

donde  $t$ , el espesor de la multicapa correspondiente a cada pareja de valores  $(p/p^0)$ .

No obstante, los métodos tradicionales basados en la ecuación de Kelvin sobrestiman la presión de condensación/evaporación capilar, por lo que subestiman el tamaño de los poros. Por ello, para el cálculo de la distribución de tamaños de poro de los materiales de carbono (debido a su elevada porosidad) se ha utilizado el método 2D-NLDFT-HS aplicado a las isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se emplearon dos equipos automáticos de adsorción, suministrados por Micromeritics: ASAP 2020 para la obtención de isotermas de nitrógeno, y TRISTAR 3020 para la adsorción de dióxido de carbono. Todas las muestras, previamente al análisis, fueron desgasificadas a vacío (ca.  $10^{-1} \text{ Pa}$ ) a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 17 horas, siendo estas las condiciones óptimas de preparación de los materiales empleados en este estudio para este tipo de análisis [FIGINI-ALBISETTI, 2010].

### 3.2.2. 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 la caracterización de su química superficial utilizando distintas técnicas que se describen a continuación.

### 3.2.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental comprende la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre total y oxígeno. Para la determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, las muestras se queman a alta temperatura (~ 1200 °C) en atmósfera rica en oxígeno. Como resultado de la completa combustión en presencia del exceso de oxígeno, los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y el nitrógeno en óxidos de nitrógeno. Los gases generados se detectan por análisis de infrarrojo, con excepción de los óxidos de nitrógeno que se reducen previamente a N<sub>2</sub> sobre cobre metálico. El oxígeno se detecta mediante el tratamiento de las muestras a alta temperatura en atmósfera inerte.

Previamente a la realización del análisis elemental, se procedió a desgasificar los adsorbentes a vacío y a una temperatura de 120 °C durante 17 horas, con objeto de eliminar las posibles especies fisisorbidas (por ejemplo, la humedad) en la superficie 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 realizado directamente mediante microanálisis, usando un microanalizador CHNS-932. Todos los resultados se expresan en base seca de muestra.

### 3.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible (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 a partir de la cual es posible determinar la energía de la banda prohibida del material o "band-gap" ( $E_g$ ).

Esta energía de la banda prohibida, puede estimarse de manera sencilla usando la reflectancia difusa, a través de la teoría de Kubelka Munk [KUBELKA, 1931], la cual asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre al mismo tiempo un proceso de absorción y dispersión, de manera que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción ( $k_{ab}$ ) y dispersión ( $k_s$ ), como se muestra en la ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R_L)^2}{2R_L} = \frac{K_{ab}}{K_s} \quad (\text{ecuación 3.10})$$

donde  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk que corresponde a la absorbancia;  $R_L$  la reflectancia de una muestra de espesor infinito, para cada longitud de onda medida, con respecto al estándar utilizado ( $\text{BaSO}_4$ ).

Suponiendo que la dispersión del material es constante para el intervalo de longitudes de onda en el que se mide, la función Kubelka-Munk depende sólo del coeficiente de absorción según la ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R_L)^2}{2R_L} = \alpha \quad (\text{ecuación 3.11})$$

Se ha demostrado para diversos mecanismos de transición que la energía de los fotones incidentes y la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del material guardan la siguiente relación [ESCOBAR-ALARCÓN, 2007; ADHIKARI, 2008]:

$$\alpha \times hv = C(hv - E_g)^n \quad (\text{ecuación 3.12})$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción lineal del material;  $h$  la constante de Planck ( $4.136 \cdot 10^{-15}$  eV/s);  $C$  una constante de ajuste;  $hv$  la energía del fotón (eV);  $E_g$  la energía de la banda prohibida (eV) y  $n$  la constante que determina el tipo de transición óptica. Para las diferentes transiciones, se usan los valores de  $n$  que a continuación se exponen:  $n=2$  para transiciones indirectas permitidas;  $n=3$  para transiciones indirectas prohibidas;  $n=1/2$  para transiciones directas permitidas y  $n=3/2$  para transiciones directas prohibidas.

Existe cierta controversia entre autores a la hora de determinar el valor de banda prohibida, tanto en el valor de la constante  $n$ , como en la forma de calcular el band gap

[LÓPEZ, 2012]. En nuestro caso, se ha representado  $(F(R) \times h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  para obtener el valor de  $E_g$ , considerando  $n=1/2$  para las transiciones directas permitidas tal y como sugieren ciertos autores [FANCHINI, 2002; DASGUPTAL; 2006; ADHIKARI, 2008; AHMAD, 2012; CHEN, 2013].

Los espectros de absorción UV-Vis de los diferentes materiales se han obtenido utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450 con una esfera integradora para la medida de la reflectancia difusa, la cual consiste 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. Los espectros de absorción fueron registrados en el intervalo de longitudes de onda de 200-700 nm, con un tamaño de paso de 1 nm.

#### 3.2.2.3. pH DEL PUNTO DE CARGA CERO

El punto de carga cero ( $pH_{PZC}$ ) 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 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 (normalmente 48 horas). Una vez alcanzado este, 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 [NOH, 1989]. Teóricamente, el pH va aumentando hasta un valor constante, el cual, para muestras puras en ausencia de adsorción inespecífica, se corresponde con el  $pH_{PZC}$ .

## 3.2.2.4. VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Este es un procedimiento frecuentemente empleado para la identificación de la naturaleza ácido-base de los grupos funcionales presentes en la superficie de diversos materiales, y se basa en realizar una valoración ácido-base de una suspensión del catalizador en un electrodo inerte, determinando la capacidad del material para intercambiar protones con el medio. Para ello, los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga ( $Q$ , mol/g, carga negativa menos carga positiva), la cual puede calcularse mediante la siguiente ecuación [CONTESCU, 1993]:

$$Q(\text{mol/g}) = \frac{V_i(C_a - C_b) + \Delta V N_t (V_i + \Delta V) \{ [H^+] - [OH^-] \}}{m} \quad (\text{ecuación 3.13})$$

donde  $V_i$  es el volumen de la disolución en cada instante ( $\text{cm}^3$ ),  $C_a$  y  $C_b$  las concentraciones de ácido y base añadidas inicialmente (M), respectivamente,  $\Delta V$  el volumen acumulado de titulante añadido,  $N_t$  la normalidad del titulante empleado, y  $m$  la masa de material (g). La concentración de protones  $[H^+]$  y de iones hidroxilo  $[OH^-]$  se calculan a partir de las medidas de pH y la ecuación de Davies para los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ):

$$\log \gamma = -0,5115 Z^2 \left( \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} \right) - 0,3 \mu \quad (\text{ecuación 3.14})$$

siendo  $\mu$  la fuerza iónica en cada punto de la valoración y  $Z$  la carga de los iones.

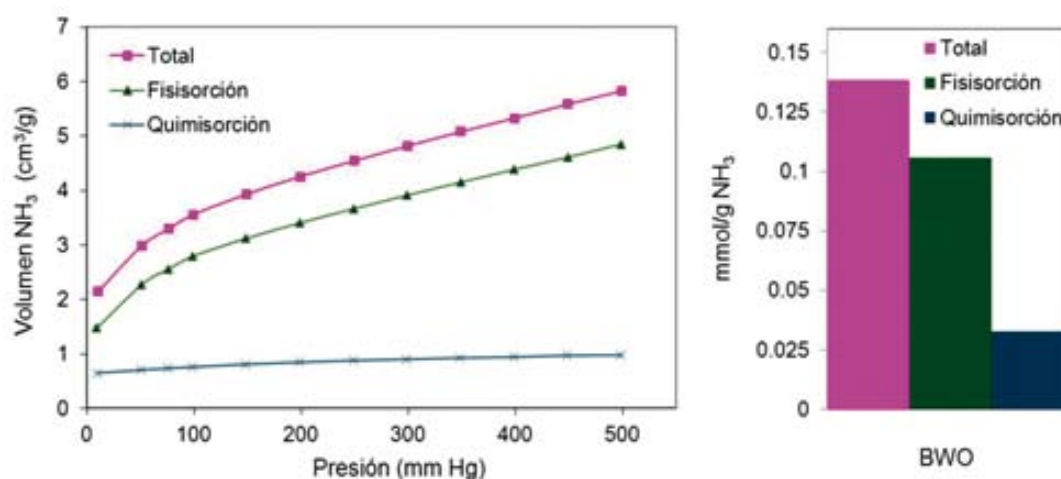
El método consiste en poner en contacto una cantidad del sólido (ca. 50-100 mg) con un volumen (ca. 50 mL) de electrolito inerte (0,01 M  $\text{KNO}_3$ ), bajo atmósfera inerte de nitrógeno y con agitación continua hasta que se alcanza el equilibrio (normalmente 17 horas). Una vez transcurrido este tiempo, se mide el pH con un electrodo de vidrio convencional, y se añade el volumen necesario de HCl 0,1 M hasta ajustar el pH por debajo de 3 [CONTESCU, 1993]. A continuación, se lleva a cabo la valoración ácido/base de la suspensión con 0,1 M NaOH en un valorador automático (Metrohm, modelo Titrino 848), con adiciones de titulante de 20  $\mu\text{L}$  (hasta alcanzar pH 12).



## 3.2.2.5. ADSORCIÓN DE AMONIACO

Para el estudio cuantitativo de la acidez superficial de los catalizadores, en este trabajo se ha utilizado  $\text{NH}_3$  como molécula sonda, realizando isotermas de adsorción en régimen estático-volumétrico. Se ha trabajado con un equipo volumétrico de quimisorción (ASAP 2010C, Micromeritics), que consta de un sistema de alimentación de diversos gases (i.e.,  $\text{NH}_3$ , He), un sistema de control de presión de tres transductores (1, 10, 1000), y un sistema de alto vacío mediante una bomba turbomolecular (ca.  $10^{-6}$  Pa). El equipo se completa con un horno de temperatura programable entre 25 y 1000 °C con una precisión de 1 °C.

Las condiciones de trabajo que se describen a continuación para los ensayos de quimisorción de amoniaco se eligieron teniendo en cuenta la estabilidad térmica de los materiales, y evitando, en lo posible, su modificación durante el pretratamiento. En primer lugar se colocaron 300-500 mg de muestra en un reactor de vidrio, y se realizó un pretratamiento de desgasificación a alta temperatura (ca. 120 o 300 °C) y vacío durante 6 horas. Una vez desgasificada, la muestra se enfrió hasta 40 °C, temperatura a la cual se realizaron las isotermas de adsorción de  $\text{NH}_3$ . A continuación la muestra se sometió a una segunda evacuación a 40 °C durante 4 horas para eliminar el gas fisisorbido, y seguidamente se repite el análisis de adsorción de  $\text{NH}_3$ . De esta manera, la primera isoterma de adsorción de gas se corresponde con la cantidad total de gas adsorbido (fisisorbido y quimisorbido), mientras que la segunda isoterma se corresponde con la cantidad de gas fisisorbido. Por diferencia entre ambas medidas se obtiene por tanto la cantidad de gas quimisorbido (ver Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Isotermas de adsorción de amoniaco en el semiconductor BWO.

Asumiendo que el amoniaco se comporta como un gas ideal, se puede cuantificar la cantidad quimisorbida y el número de centros ácidos por unidad de masa del catalizador utilizando la ecuación [HAYWARD, 1964; FADONI, 1999]:

$$N^{\circ} \text{ centros ácidos/g} = V_{NH_3, q} (\text{cm}^3 / \text{g STP}) N_{Avogadro} / V_{molar} \quad (\text{ecuación 3.15})$$

### 3.2.2.6. 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]. Las curvas TG representan la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. En una curva termogravimétrica típica, correspondiente a un proceso de pérdida de masa en una etapa única, son de destacar los valores de la temperatura inicial de descomposición a la que la termobalanza comienza a detectar cambios de masa, y de la temperatura final en la que la variación de masa alcanza un valor máximo. Los parámetros termogravimétricos no son intrínsecos a cada sustancia, sino que dependen del método que se haya empleado para su adquisición. Entre los factores instrumentales pueden citarse: velocidad de calentamiento, atmósfera de reacción, material y geometría del portamuestras, y tamaño y forma del horno. Entre los factores que dependen de la muestra se encuentran: masa, tamaño de partícula y calor de reacción del material.

En este trabajo, el análisis térmico fue llevado a cabo usando una termobalanza Labsys Setaram, bajo un flujo de nitrógeno de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , con una velocidad de calentamiento de  $15 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , hasta alcanzar una temperatura final de  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cada medida se realizó usando aproximadamente unos 25-30 mg de muestra. En algunos casos, se llevaron a cabo experimentos acoplando el reactor donde se lleva a cabo la etapa de desvolatilización a un espectrómetro de masas (Balzers) que permite analizar la composición de los gases desorbidos durante el tratamiento térmico de los materiales. La desorción a temperatura programada es una técnica especialmente apropiada para la caracterización de la funcionalización superficial de materiales de carbono [BANDOSZ, 2006]; 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 a temperaturas por debajo de  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Asimismo, los grupos de tipo

quinona o fenoles se descomponen a temperaturas entre 400-800 °C en monóxido de carbono y monóxido de carbono y agua, respectivamente (reacción de descarbonilación).

#### 3.2.2.7. 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 0,01-2,50 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. En el caso de estructuras sólidas cristalinas, el solapamiento de los diferentes frentes de onda difractados por las sucesivas capas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red ( $d_i$ ), de la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$ ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido ( $\theta_i$ ). A principios del siglo XX, Bragg demostró que para que una interacción sea constructiva se ha de cumplir la ecuación [BRAGG, 1913]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ecuación 3.16})$$

siempre que el espacio entre capas de átomos ( $d_i$ ) sea aproximadamente el mismo, que la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y que los centros de dispersión (átomos o iones) estén distribuidos en el espacio de forma muy regular. En esta ecuación “n” es un número entero.

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (habitualmente  $2\theta$ ), 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].

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 $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), con un paso de radiación de  $0,02^\circ$  a una velocidad de 1 segundo por paso. Las muestras fueron analizadas entre  $10$  y  $80^\circ$  de  $2\theta$  con una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 3.2.2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) persigue obtener información acerca de la estructura externa de las partículas, permitiendo diferenciar los cambios morfológicos en las muestras estudiadas. 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.

Un microscopio electrónico de barrido es un dispositivo capaz de generar un haz de electrones de alta energía (generalmente la energía del haz incidente varía entre  $5$  y  $30$  keV), modular la forma y el tamaño de dicho haz, enfocarlo sobre la superficie de la muestra y variar la posición del punto de enfoque en cualquiera de las tres dimensiones espaciales. La respuesta de cada punto de la muestra a la excitación inducida por el haz de electrones permite obtener imágenes del mismo.

Dependiendo del detector empleado, se obtienen distintas señales procedentes de cada punto del barrido, siendo las más ampliamente utilizadas los electrones secundarios, retrodispersados, Auger, y los rayos X característicos. Cada una de estas señales proporciona diferente información relativa a la topografía del sólido, sus propiedades físicas y su composición química. La resolución de las imágenes obtenidas depende del tipo de señal empleada para su obtención, variando desde unos pocos nanómetros para una imagen de electrones secundarios, hasta algo menos de  $1$  micra, para una imagen de "mapping" obtenida mediante un espectrómetro de rayos X. La profundidad de enfoque de un microscopio de barrido dependerá de los aumentos a los que se trabaje.

Bajo condiciones normales de observación, la profundidad de enfoque a  $10$  aumentos es del orden de  $5$  mm, bajando a unas  $5$   $\mu\text{m}$  para  $10000$  aumentos, si bien es posible forzar

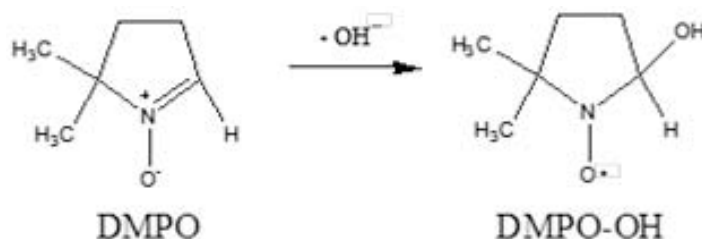
aún mayores profundidades de enfoque, en especial a bajos aumentos [ÁLVAREZ, 2000]. Para examinar la topografía de estos materiales se emplea el análisis de los electrones secundarios, los cuales son muy poco energéticos y provienen únicamente de la superficie de la muestra. La energía con la que estos electrones llegarán al detector dependerá de lo alejada que se encuentre la superficie del material, de forma que proporcionan una imagen de la topografía del sólido a estudiar.

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.

#### 3.2.2.9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

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 formados durante la irradiación en agua de los diferentes fotocatalizadores estudiados (Figura 3.6).



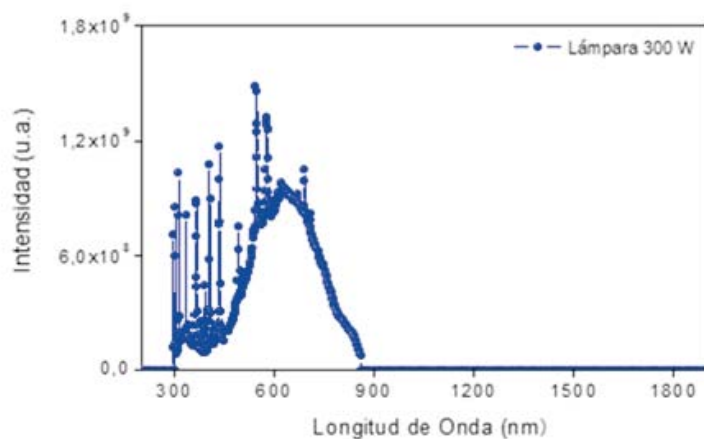
**Figura 3.6.** Mecanismo de atrapamiento de radicales hidroxilo con DMPO para su detección y cuantificación por espectroscopía de resonancia paramagnética (RPE).

El equipo utilizado para llevar a cabo estos experimentos fue un espectrómetro Bruker ESR 300E operando en banda X (9,69 GHz). Con el propósito de realizar un estudio más pormenorizado de los espectros obtenidos experimentalmente, y determinar así todos los aductos formados y sus correspondientes valores de las constantes de separación hiperfinas, se realizó un ajuste de los datos experimentales por simulación empleando el software Winsim 2002 [DULING, 1994].

### 3.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

#### 3.3.1. FUENTE DE RADIACIÓN

Con el objeto de evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados se realizaron ensayos de fotodegradación utilizando una fuente de radiación de luz visible, consistente en una lámpara de  $X_e$  (Osram Ultravitalux) de 300 W, con una potencia de  $140 \text{ W/m}^2$ . En la Figura 3.7 se representa el espectro de emisión de la lámpara registrado con un elipsómetro (Centro de Investigaciones en Nanomateriales y Nanotecnología del CSIC, Asturias), donde puede observarse como la emisión de la lámpara se corresponde con la región visible del espectro electromagnético, con una pequeña contribución en la región ultravioleta.

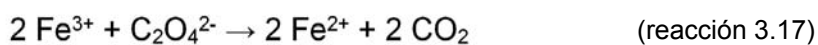


**Figura 3.7.** Espectro de emisión de la lámpara empleada en los ensayos fotocatalíticos.

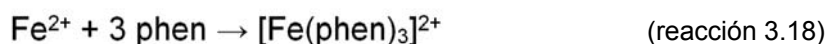
Además de la potencia de la lámpara medida con un fotodiodo, se determinó el flujo fotónico incidente periódicamente mediante actinometría química. Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [KUHN, 2004], para que el valor de la intensidad sea una medida precisa, las condiciones de fotólisis del actinómetro (sustancia química cuyo rendimiento cuántico es conocido) deben ser similares a las usadas en la irradiación de las muestras.

Además de la potencia de la lámpara medida con un fotodiodo, se determinó el flujo fotónico incidente periódicamente mediante actinometría química. Siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [KUHN, 2004], 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 (phen) mediante la formación del complejo rojo de fenantrolina ferrosa que absorbe a 510 nm:



La técnica recomienda que se agregue una disolución reguladora (acetato sódico y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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]:

$$q_{n,p} = \frac{\Delta \text{Abs}_\lambda V_1 V_3}{\phi \varepsilon_\lambda V_2 b t} \quad (\text{ecuación 3.19})$$

dónde para el actinómetro escogido,  $\phi = 1,2$ ,  $b = 1 \text{ cm}$ ,  $\varepsilon_\lambda = 11,1 \cdot 10^3 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ . Además,  $\Delta \text{Abs}_\lambda$  es la variación de la absorbancia a una longitud de onda  $\lambda = 510 \text{ nm}$ ,  $t$  es el tiempo de irradiación en segundos,  $V_1$  el volumen inicial de actinómetro a irradiar en  $\text{cm}^3$  y  $V_3/V_2$  el factor de dilución empleado para la valoración con fenantrolina.

El flujo fotónico de la lámpara utilizada en los ensayos fotocatalíticos es  $3,71 \cdot 10^6 \text{ einstein/s}$ , y la densidad de flujo fotónico  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$ .

### 3.3.2. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN EN DISOLUCIÓN

La actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores estudiados fue evaluada poniendo en contacto los diversos materiales con disoluciones de los contaminantes estudiados. Debido a la porosidad de algunas de las muestras (debido a la incorporación de materiales de carbono como aditivos), previamente a la irradiación de los catalizadores se pusieron en contacto con la disolución del contaminante hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Anteriormente, se determinaron la cinética de adsorción y la capacidad de retención de cada contaminante para cada catalizador, mediante ensayos cinéticos en oscuridad (ver datos en anexo I). Esta etapa tiene como objetivo evitar las variaciones de concentración en disolución durante la irradiación de los catalizadores (cinética de adsorción del contaminante y sus intermedios), para poder discriminar la tasa de eliminación de los contaminantes por vía fotocatalítica de la adsorción en la porosidad de los catalizadores.



Teniendo en cuenta esto, la concentración inicial de contaminante en la disolución fue ajustada para cada catalizador en función de su capacidad de adsorción, de tal forma que tras la etapa de adsorción inicial la concentración presente en la disolución fuera la misma para todos los catalizadores (ca. 5 y 10 ppm para rodamina B).

Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo poniendo en contacto 125 mg de catalizador con 250 cm<sup>3</sup> de la disolución de contaminante en agitación en un reactor de vidrio de 250 cm<sup>3</sup> de capacidad. La parte superior del reactor fue cubierta con una tapa transparente, para evitar cambios de volumen importantes por evaporación durante la irradiación. La lámpara se colocó suspendida verticalmente sobre el reactor, a una distancia de 20 cm; debido a la potencia de la lámpara, se acopló un sistema de ventilación a la lámpara, que permite mantener una temperatura constante de 40 °C en la disolución durante los ensayos fotocatalíticos. La irradiación tuvo una duración de 2 h, tomando alícuotas de 1 cm<sup>3</sup> de la disolución a intervalos regulares de tiempo para analizar su composición.

La concentración de rodamina B se determinó por espectrofotometría UV-Vis, empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450 y a través de la medida del valor de absorbancia mostrado por la disolución a la longitud de onda de máxima absorción del compuesto,  $\lambda = 553$  nm. La concentración de rodamina B y sus intermedios de reacción también se determinó por cromatografía de alta resolución (HPLC), empleando una columna de fase reversa C18 y como fase móvil una mezcla metanol-agua 65:35 (conteniendo la fase acuosa una concentración 5 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El caudal empleado fue de 0,8 cm<sup>3</sup>/min y el volumen de inyección 50  $\mu$ L. Todas las muestras fueron filtradas a través de membranas de 0,45  $\mu$ m de tamaño de poro previamente a su análisis por cromatografía.

Para determinar el grado de mineralización del contaminante alcanzado tras el proceso fotocatalítico se realizaron medidas de carbono orgánico total (COT) de la disolución utilizando un analizador TOC-VCPH E200V de la marca Shimadzu.

Dadas las características ópticas de la rodamina B (Figura 3.2), la degradación por vía fotoquímica (proceso de fotólisis) no es despreciable, por lo que se realizaron ensayos en ausencia de catalizador, empleando las mismas condiciones experimentales anteriormente descritas.



## **4. RESULTADOS**



## 4.1. CATALIZADORES $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$

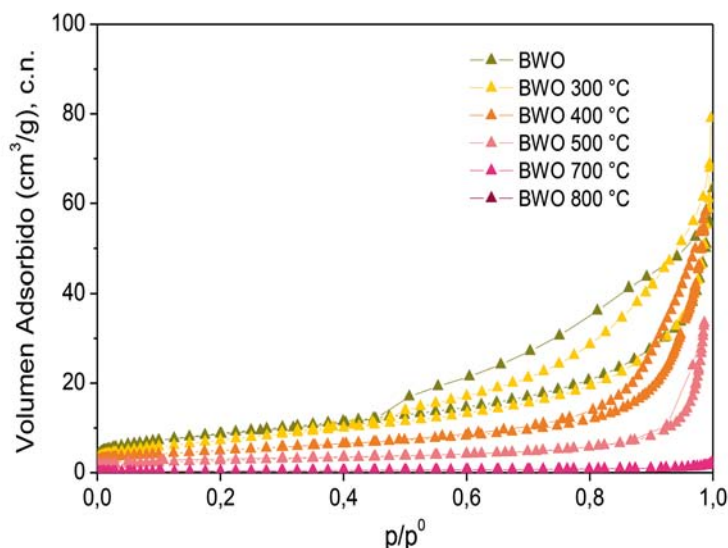
### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

El primer objetivo planteado en el desarrollo de esta tesis fue la caracterización textural de los materiales empleados en el estudio fotocatalítico, incluyendo semiconductores, materiales de carbono y catalizadores híbridos sintetizados. A continuación, se muestran los resultados de la caracterización textural del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizado y de los fotocatalizadores mixtos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /material de carbono (BWO/C).

La Figura 4.1 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) antes y después de su calcinación a varias temperaturas comprendidas entre  $300\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ . La primera información, de tipo cualitativo, que se obtiene a partir de las mismas, apunta a que este semiconductor presenta una isoterma del tipo II según la clasificación de la IUPAC [THOMMES, 2015], correspondiente a sólidos fundamentalmente no porosos o macroporosos, en la que aparece un bucle de histéresis tipo H3, que generalmente se atribuye a condensación interparticular, o a la presencia de mesoporosidad y/o macroporosidad en sistemas porosos donde no se produce la condensación completa del gas adsorbido.

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se obtuvieron los principales parámetros texturales empleando diversos métodos de análisis tales como la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para el cálculo del área superficial específica, el método de Dubinin-Radushkevich (DR) para la evaluación de los volúmenes de microporo y el método Barret, Joyner y Halenda (BJH) para la evaluación de los volúmenes de mesoporos y distribuciones de tamaños de poro, respectivamente. En la Tabla 4.1 se encuentran recogidos los valores obtenidos.

Tal como se puede apreciar, el BWO presenta un área superficial equivalente y un valor del parámetro  $C_{\text{BET}}$  muy pequeños, característico de materiales con bajo desarrollo textural e interacciones débiles gas-sólido, confirmando la información obtenida tras el análisis cualitativo la isoterma de adsorción de nitrógeno. El valor correspondiente al volumen de microporos es muy pequeño, confirmando la escasa microporosidad de la muestra accesible al  $\text{N}_2$ .



**Figura 4.1.** Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ °C}$  del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (300-800 °C).

Los resultados de la Tabla 4.1 reflejan la baja porosidad de este material, con un volumen total de poros muy pequeño, siendo la mayor parte de dicho volumen debida a la presencia de porosidad a presiones relativas  $p/p^0 > 0,7$ , habitualmente atribuida a mesoporos. Por otro lado, el método BJH permite obtener información sobre la distribución de tamaños de poros; tal como se muestra en la Figura 4.4, el semiconductor BWO presenta una distribución ancha de tamaños de poro comprendida entre 3-11 nm. Es necesario volver a mencionar que esta distribución de tamaños de poro puede estar condicionada por la morfología del material como consecuencia de fenómenos de condensación interparticular, como se discutirá más adelante, en lugar de atribuirse a la presencia de mesoporosidad intraparticular.

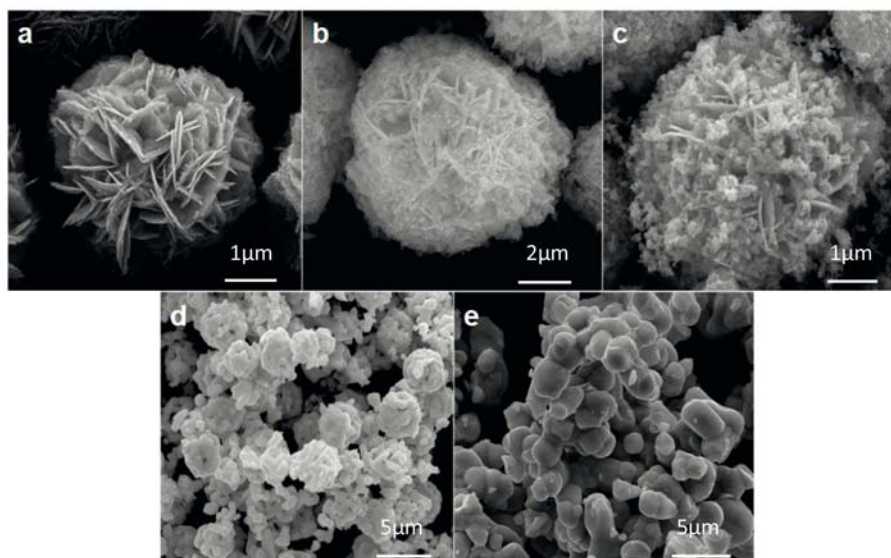
Siendo la temperatura de calcinación del semiconductor un factor determinante de sus propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas [XU, 2002; YU, 2003; XIN, 2005], se evaluó el efecto de dicho parámetro en las propiedades texturales. Tal y como se aprecia en la Figura 4.1, la calcinación a 300 °C apenas modifica la porosidad del semiconductor, más allá de un leve descenso en el volumen de mesoporos, que se ve reflejado por un estrechamiento del ciclo de histéresis así como por una ligera disminución en la pendiente de la isoterma a partir de presiones relativas superiores a 0,4.

**Tabla 4.1.** Parámetros texturales para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizado y calcinado a varias temperaturas, obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

MUESTRA	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}^*$ POROS ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICROPOROS}}$ (DR) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MESOPOROS}}$ (BJH) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
BWO	33	57	0,086	0,010	0,075
BWO 300 °C	28	34	0,086	0,007	0,077
BWO 400 °C	18	85	0,089	0,006	0,021
BWO 500 °C	10	85	0,058	0,003	0,017
BWO 700 °C	1	24	0,030	0,0003	0,001
BWO 800 °C	2	8	0,030	0,0002	0,002

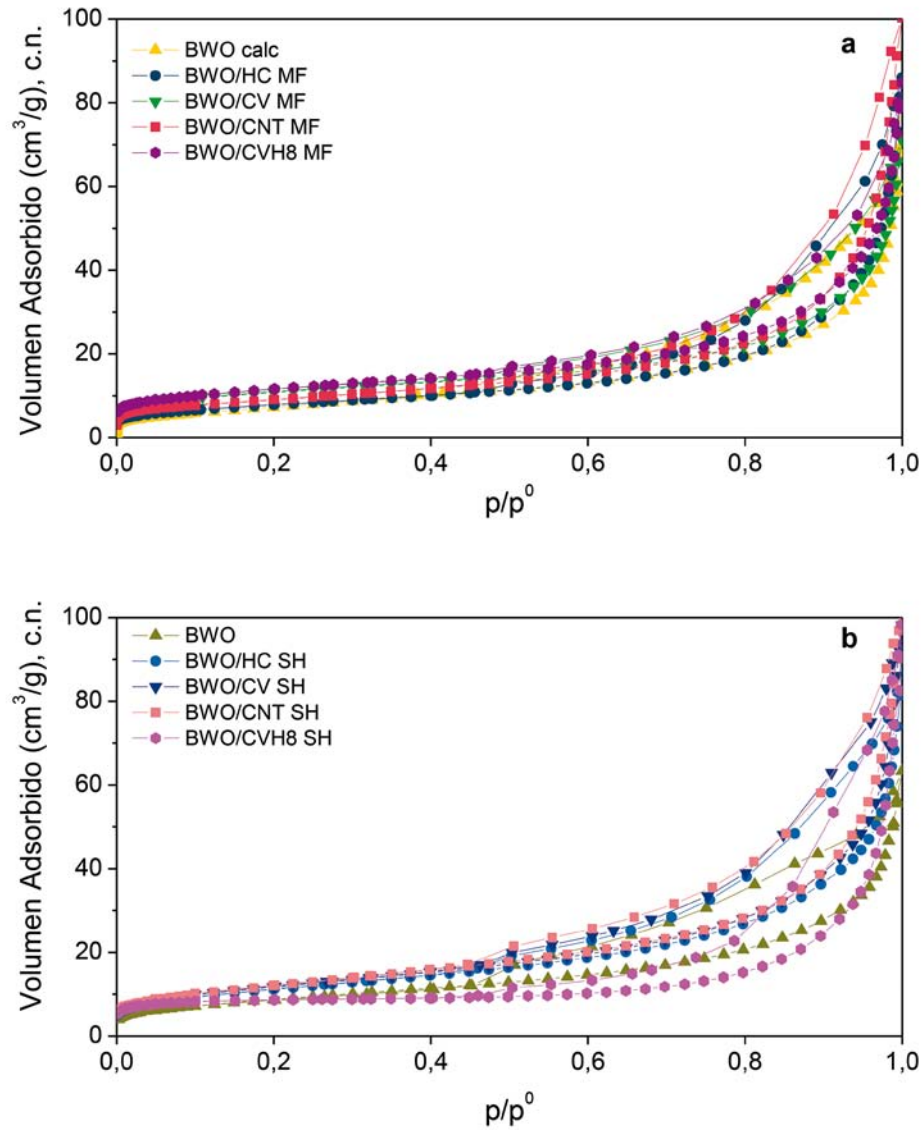
\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

En cambio, al aumentar la temperatura de calcinación por encima de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa un descenso muy significativo de la porosidad, con una reducción gradual del volumen de gas adsorbido y del ciclo de histéresis con la temperatura. Así, la muestra calcinada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  presenta un colapso completo de la porosidad. Por otro lado, la observación al microscopio electrónico de barrido de las muestras calcinadas confirmó que el material experimenta un cambio morfológico, responsable de la pérdida completa de porosidad. Las imágenes SEM presentadas en la Figura 4.2 muestran como el aumento de la temperatura da lugar gradualmente a un proceso de sinterización de las partículas del semiconductor, produciéndose la aglomeración de las mismas. Esto se traduce en una reducción de la superficie específica del material.



**Figura 4.2.** Imágenes SEM del BWO calcinado a diversas temperaturas: a) 300 °C; b) 400 °C; c) 500 °C; d) 700 °C; e) 800 °C.

Teniendo en cuenta la destrucción de la porosidad y la sinterización de las partículas de semiconductor con la temperatura de calcinación, se optó por emplear la temperatura más baja (i.e., 300 °C) para la calcinación del semiconductor. La elección de esta temperatura supuso, por otra parte, renunciar a un aumento de la cristalinidad del material (la cual aumenta conforme lo hace la temperatura de calcinación), como se muestra en el anexo II. De manera general, la cristalinidad favorece la actividad catalítica del semiconductor; no obstante, tal como se discutirá más adelante, en este trabajo se observó que la calcinación presentó un efecto negativo en su actividad fotocatalítica para la fotooxidación de rodamina B. La Figura 4.3 muestra las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C de los catalizadores mixtos BWO/C de las series MF (mezcla física de los componentes) y SH (incorporación del material de carbono antes de la síntesis del semiconductor). Los correspondientes parámetros texturales están recogidos en la Tabla 4.2.



**Figura 4.3.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores BWO/C sintetizados: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotérmal (serie SH).



**Tabla 4.2.** Parámetros texturales de los fotocatalizadores mixtos BWO/C obtenidos a partir de las isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C (para facilitar la comparación, se incluyen los datos correspondientes al semiconductor sin calcinar y calcinado a 300 °C).

MUESTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> * POROS (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (DR) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESOPOROS</sub> (BJH) (cm <sup>3</sup> /g)
BWO calc	28	34	0,086	0,007	0,005	0,077
BWO/HC MF	29	78	0,104	0,008	0,010	0,092
BWO/CV MF	40	113	0,089	0,013	0,011	0,082
BWO/CNT MF	33	108	0,131	0,011	0,006	0,105
BWO/CVH8 MF	35	134	0,081	0,011	0,013	0,073
BWO	33	57	0,086	0,010	0,005	0,075
BWO/HC SH	41	63	0,106	0,013	0,012	0,104
BWO/CV SH	43	69	0,123	0,014	0,008	0,109
BWO/CNT SH	45	62	0,131	0,014	0,006	0,117
BWO/CVH8 SH	41	70	0,115	0,011	0,009	0,094

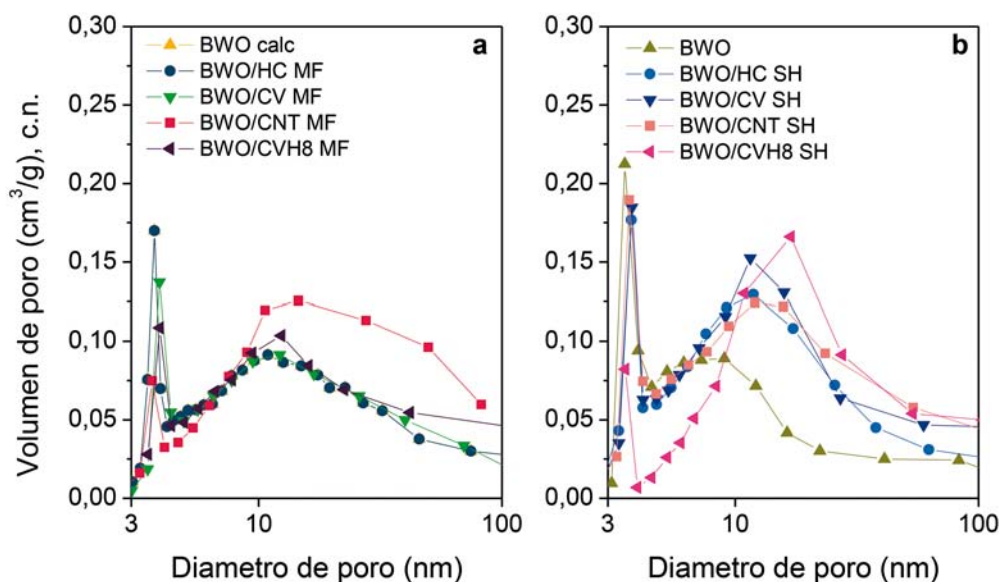
\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

Tal como se puede observar, la incorporación de los diversos materiales de carbono como aditivos provoca un incremento de la porosidad de los fotocatalizadores mixtos. Todos ellos presentan isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de tipo IIb, características de materiales con un escaso desarrollo poroso, lo que está en consonancia con la porosidad del semiconductor y con la baja cantidad de material de carbono utilizada (ca. 2 % p/p) en la preparación de los catalizadores mixtos. Solo en el caso de las muestras que incorporan los materiales de carbono CV y CVH8 como aditivos -con independencia del método de síntesis-, se observa cierta microporosidad, heredada de las características texturales de los carbones activados empleados como aditivo (ver anexo II).

Asimismo, se puede apreciar como el método de síntesis empleado para la obtención de los catalizadores BWO/C influye en la porosidad de los mismos de forma significativa. Así, en el caso de los catalizadores mixtos preparados por mezcla física, los parámetros texturales siguen la tendencia esperada, obteniéndose valores de área superficial y volumen de poro similares a los valores estequiométricos calculados considerando la cantidad de carbón incorporada y la porosidad de los componentes individuales de la mezcla física. Este hecho es razonable si consideramos que ambos parámetros texturales - área superficial y volumen de poro- son magnitudes extensibles. Por otro lado, la presencia de microporos de tamaño inferior a 0,7 nm (microporosidad estrecha) en los catalizadores mixtos se evaluó mediante las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C (las cuales se encuentran recogidas en el anexo II). Para todas las muestras se observó la misma tendencia, siendo la contribución de la microporosidad estrecha casi despreciable.

Por otro lado, tanto las áreas superficiales como el volumen de microporos de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH son ligeramente superiores a los valores obtenidos para la serie MF. Este hecho sugiere que la incorporación de los materiales de carbono durante la etapa de síntesis del semiconductor provoca su incorporación en el interior de la estructura laminar de octaedros WO<sub>6</sub> y unidades (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, dando lugar a una pequeña modificación en el ensamblado de estas subestructuras que se traduce en un incremento de los huecos accesibles al nitrógeno. No obstante, estos cambios son poco significativos desde el punto de vista estructural puesto que no se detectó ningún cambio en la estructura cristalina de las muestras, tal como se discutirá en el apartado 4.1.2.1.

Asimismo, la incorporación de los aditivos de carbono da lugar un ligero ensanchamiento de la distribución de tamaños de poros con respecto a la distribución observada para el BWO (Figura 4.4), con un leve desplazamiento hacia poros de mayor tamaño. Este efecto es más notable en el caso de la serie SH y para la muestra preparada incorporando nanotubos de carbono.



**Figura 4.4.** Distribución de tamaño de poro, obtenida tras la aplicación del método BJH, empleando la ecuación de Halsey para evaluar el espesor de la capa adsorbida, de los fotocatalizadores mixtos BWO/C: a) Mezcla física y b) Síntesis Hidrotermal.

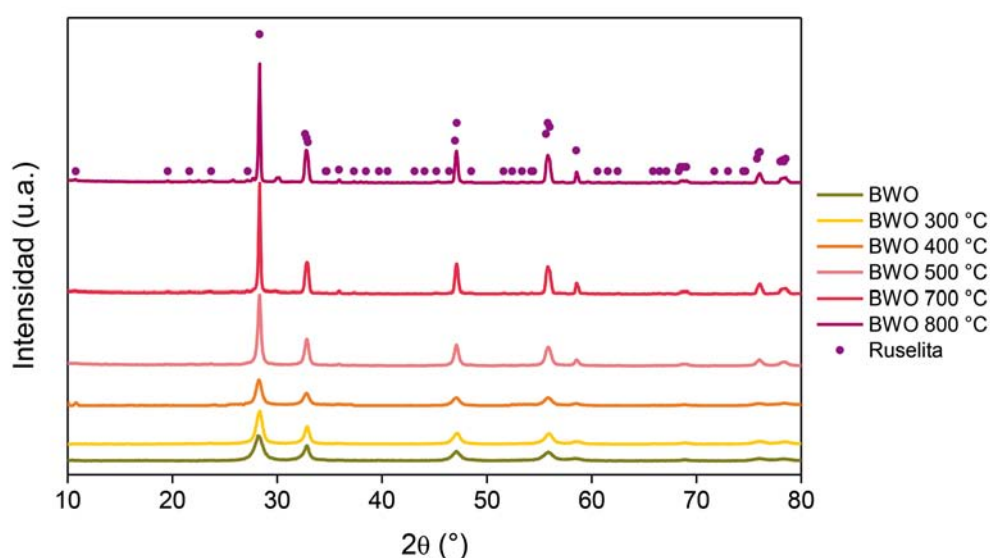
#### 4.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

##### 4.1.2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

La Figura 4.5 muestra el difractograma de rayos X obtenido para el  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizado, el cual es posible asociar con el patrón correspondiente a la fase ruselita (JCPDS 00-039-0256, grupo ortorrómbico Pbcn) de este material. No se observan picos de difracción correspondientes a los óxidos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o  $\text{WO}_3$ , lo que unido al alto rendimiento obtenido durante la síntesis (ca. 97 %) sugiere la completa transformación de los precursores en el óxido mixto durante la síntesis.

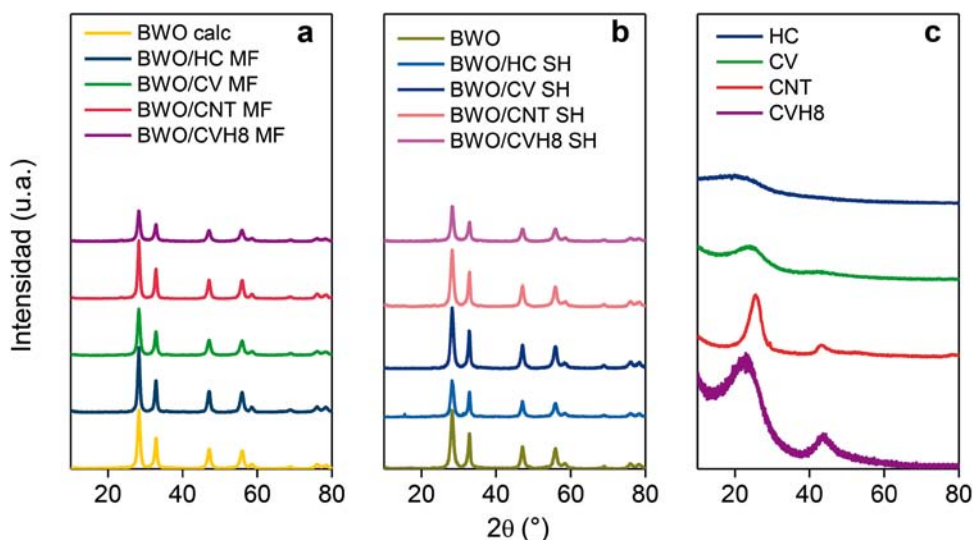
El incremento de la temperatura de calcinación del semiconductor provoca un aumento de la cristalinidad del material, reflejado en un incremento en la intensidad de todos los picos de difracción y un estrechamiento de los mismos, sin modificar la estructura cris-

talina de la fase ruselita. Asimismo, se observa un aumento del tamaño del cristal estimado a partir de la ecuación de Scherrer aplicada al plano (131), pasando de un tamaño de 9 y 10 nm para el semiconductor sin calcinar y calcinado a 300 °C, respectivamente, a 43 nm tras la calcinación a 800 °C. Estos valores están en consonancia con los observados en la literatura para dicho semiconductor [COLÓN, 2010; NG, 2012; MURCIA LÓPEZ, 2013].



**Figura 4.5.** Difractograma del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> antes y después de la calcinación a temperaturas entre 300-800 °C. Los símbolos muestran la asignación del patrón de difracción a la fase ruselita.

La incorporación de los materiales de carbono (Figura 4.6) no provoca modificaciones de la estructura cristalina del BWO, presentando todos ellos una estructura tipo ruselita. Para la serie de catalizadores SH en la que la reacción hidrotérmica de síntesis del semiconductor se lleva a cabo en presencia del aditivo de carbono, no se observan picos de difracción correspondientes a los óxidos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub>, -al igual que para el semiconductor-, lo que confirma la completa hidrólisis y posterior interacción de los precursores en la formación del BWO en presencia del aditivo de carbono en la disolución.

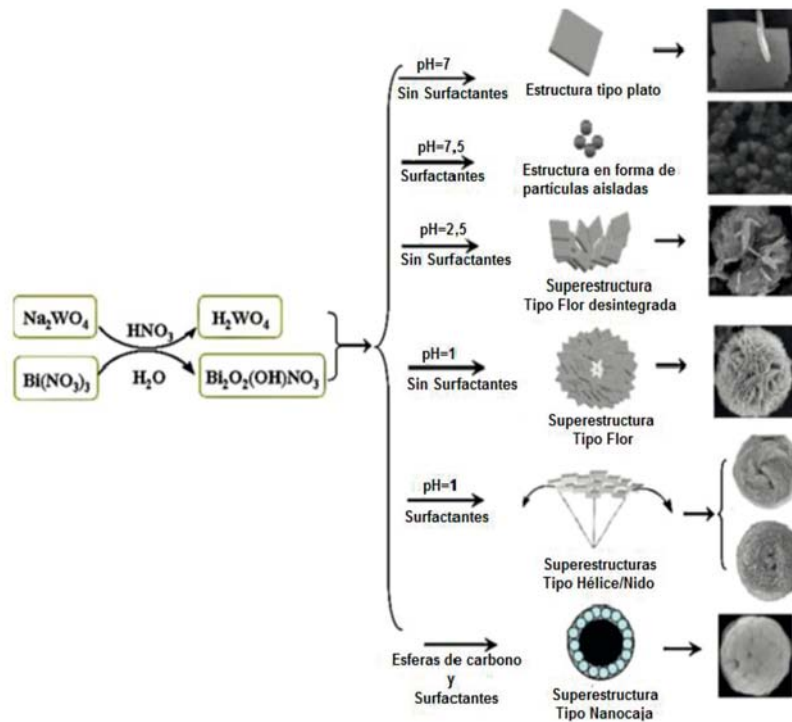


**Figura 4.6.** Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores mixtos BWO/C sintetizados mediante: a) Mezcla física (serie MF), b) Síntesis hidrotérmal (serie SH), y c) los materiales de carbono utilizados como aditivo.

Tampoco se observan los picos característicos a  $2\theta$  de  $25^\circ$  y  $45^\circ$  correspondientes a la difracción de los planos (002) y (101) de los materiales de carbono, lo cual se puede atribuir a la baja cantidad de aditivo de carbono empleada en la preparación de los fotocatalizadores mixtos, así como a su alta dispersión entre la matriz del semiconductor en ambos métodos de síntesis.

#### 4.1.2.2. MORFOLOGÍA

Como ya se comentó en el apartado 1.2.3.1 de esta tesis doctoral, uno de los aspectos más relevantes de la preparación del BWO está relacionado con la posibilidad de conseguir nanoestructuras con una morfología controlada. El empleo de reacciones hidrotérmicas para dicha síntesis, y la variación de parámetros como la temperatura, el pH o el uso de surfactantes [ZHANG, 2012], ha permitido la obtención de materiales con morfologías diversas tales como nanoláminas, nanopartículas, o superestructuras 3D tipo hélice o flor. En la Figura 4.7 aparece un resumen de las morfologías más habituales recogidas en la literatura en función de diferentes parámetros de síntesis.

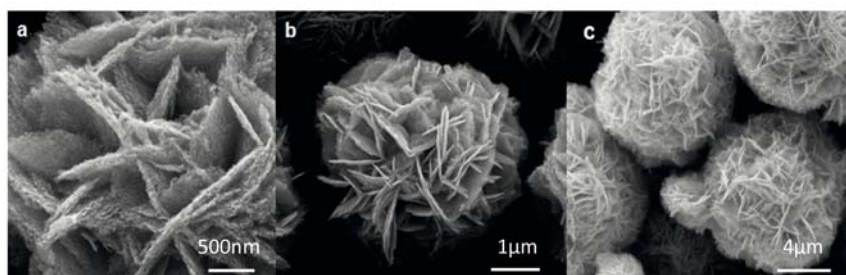


**Figura 4.7.** Formas evolucionadas de las micro/nano estructuras de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  preparadas a diferentes valores de pH y/o surfactantes [Adaptación, ZHANG, 2011].

En la Figura 4.8 se encuentran recogidas las micrografías SEM obtenidas para el BWO sintetizado por reacción hidrotérmal en disolución acuosa y pH ácido, donde se puede apreciar la morfología de tipo lámina (a), cuya organización da lugar a una estructura 3D de tipo rosa (b) con tamaños que oscilan entre 3 y 8  $\mu\text{m}$  (b y c). Esta morfología se obtiene en procesos de síntesis hidrotérmal en los que el pH del medio oscila entre 2 y 4 [ZHANG, 2011], lo que concuerda perfectamente con las condiciones empleadas en nuestro estudio (pH de 2). Por otro lado, es importante señalar que la calcinación del semiconductor a 300  $^\circ\text{C}$  no provocó modificaciones en el tamaño de las partículas ni en la morfología de las mismas, tal y como puede observarse en la Figura 4.8.

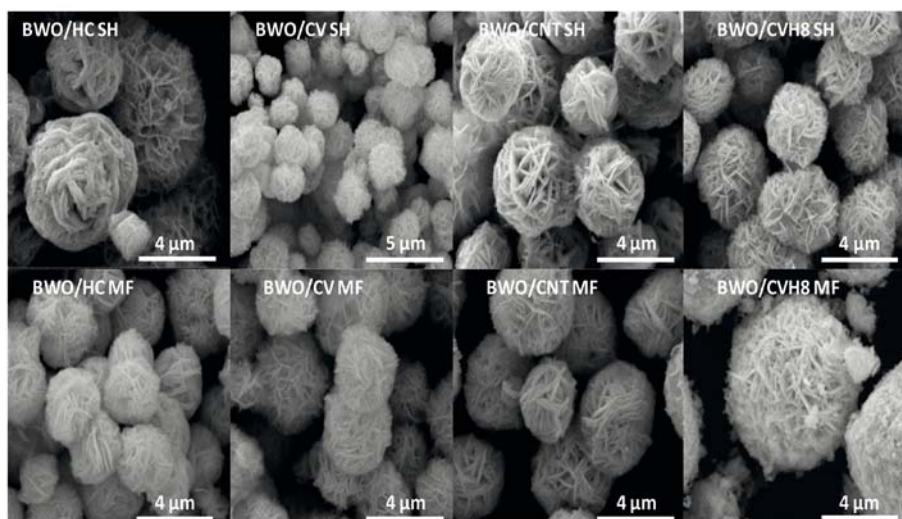
El tamaño de partícula y la morfología que presenta este semiconductor pueden relacionarse con las propiedades texturales mencionadas anteriormente en el apartado 4.1.1. Dado el gran tamaño de las partículas observadas en las micrografías, es esperable que no se produzcan agregados que den lugar a condensación interparticular de nitrógeno durante la medida de las

isotermas de adsorción de este gas a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, atendiendo a la morfología de tipo flor que presenta este material, el bucle de histéresis observado en las isotermas de adsorción de nitrógeno se puede asociar a la condensación de gas en el espacio entre los “pétalos” que conforman la estructura de las partículas esféricas o rosas.



**Figura 4.8.** Imágenes SEM del BWO: a y b) Sin calcinar y c) calcinado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

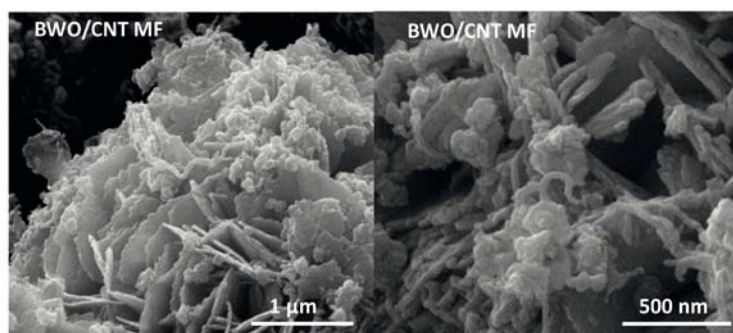
Las fotografías SEM de los fotocatalizadores mixtos BWO/C estudiados se encuentran recogidas en la Figura 4.9. Se puede observar que los catalizadores de la serie SH presenta morfología en forma de rosa similar a la del semiconductor, si bien el tamaño medio de las partículas es substancialmente más pequeño (comprendido entre  $1\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$ ). En la observación de las muestras de la serie SH no se detectaron partículas aisladas de ninguno de los materiales de carbono, lo que sugiere su incorporación en el interior de las partículas de semiconductor.



**Figura 4.9.** Imágenes SEM de los fotocatalizadores mixtos BWO/C.

Esto sugiere que la presencia de los aditivos de carbono, con independencia de su naturaleza fisicoquímica y su morfología (nanotubos, granular), no afecta a la velocidad de crecimiento de los cristales de BWO ni a la unión de agregados durante el proceso hidrotérmal. Esto contrasta con los estudios de otros autores relacionados con el auto-ensamblaje de las partículas de BWO en presencia de aditivos [LI, 2010]. Este hecho puede atribuirse a varios aspectos diferenciales de esta tesis doctoral con respecto a otros autores, como son la morfología del semiconductor, el porcentaje de aditivo empleado, y el hecho de que el tamaño de las partículas de los materiales de carbono empleados sea menor que el de las partículas de BWO.

En cuanto a los fotocatalizadores preparados mediante mezcla física (serie MF), estos presentan una dispersión homogénea de los materiales de carbono en la superficie del semiconductor, no observándose agregados entre las partículas de los materiales de carbono. A modo de ejemplo, en la Figura 4.10 se recogen las imágenes de la muestra BWO/CNT (MF), donde se distinguen los nanotubos de carbono dispersados entre los pétalos que conforman la estructura tipo rosa del semiconductor.



**Figura 4.10.** Imágenes SEM del fotocatalizador mixto BWO/CNT MF.

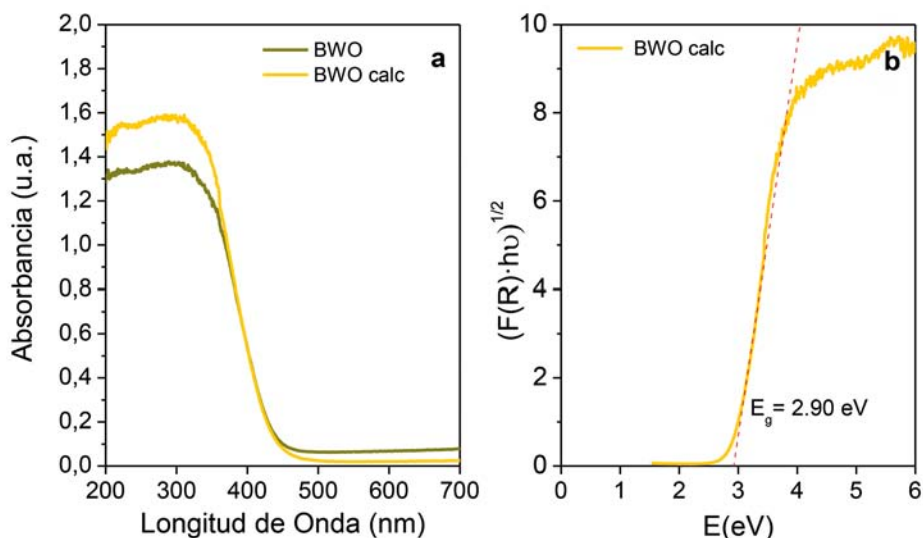
#### 4.1.2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

La espectroscopia UV-Vis es una técnica instrumental que permite obtener información acerca de las propiedades ópticas de los materiales; en el caso de fotocatalizadores, la medida de los espectros de reflectancia difusa (EDR) permite determinar la energía de la banda prohibida de los materiales, también conocido como “band-gap” ( $E_g$ ) óptico. Si bien la medida experimental de



los espectros no entraña dificultad, su tratamiento para el cálculo de este parámetro es objeto de controversia [LÓPEZ, 2012]. A modo de ejemplo, en la Figura 4.11 se muestran tanto los espectros de absorción del BWO y del BWO calc como el procedimiento utilizado para la determinación de la energía de la banda prohibida del BWO calc, mediante el ajuste lineal simple de la representación de Kubelka-Munk del espectro experimental.

El espectro de absorción UV-Vis del BWO muestra el borde de absorción alrededor de 400 nm, característico de los óxidos que contienen bismuto [FU, 2005], debido a las transiciones entre los orbitales  $\text{O}2p$  y  $\text{Bi}6s$  y los orbitales  $\text{W}5d$  y  $\text{Bi}6p$ , dando lugar a una fuerte absorción de luz en la región del visible. Asimismo, se puede apreciar como la calcinación del semiconductor no afecta de forma significativa a sus propiedades ópticas, ya que no se obtienen variaciones en el borde de absorción o la energía  $E_g$ . La única diferencia que se manifiesta es un pequeño aumento en la absorbancia por encima de 300 nm en el BWO calcinado.



**Figura 4.11.** Representación de a) los espectros de absorción del BWO y BWO calc y b) del ajuste de la representación de Kubelka-Munk del espectro experimental del BWO calc.

En la Figura 4.12 se encuentran representados los espectros de absorción UV Vis de los catalizadores mixtos. De manera general se puede observar como la incorporación de aditivos

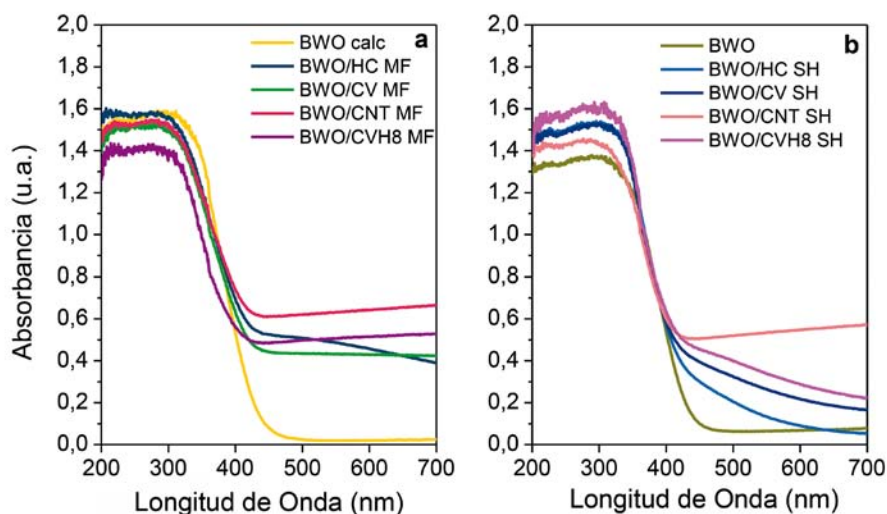
de carbono provoca un leve desplazamiento del espectro de reflectancia difusa hacia mayores longitudes de onda, logrando una modificación de la energía  $E_g$  de los fotocatalizadores mixtos, a pesar de la baja cantidad de aditivo incorporado (a excepción de la muestra BWO/CVH8 MF). El desplazamiento hacia el rojo (mayores longitudes de onda) que sufren la mayoría de los fotocatalizadores mixtos supone un mayor aprovechamiento del espectro visible y es un hecho que repercutirá favorablemente en el proceso fotocatalítico. Por el contrario, el desplazamiento hacia menores longitudes de onda que sufre el BWO/CVH8 MF, influirá de forma negativa, estando relacionado con los bajos rendimientos logrados por el mismo, tal y como se verá posteriormente. Los valores de  $E_g$  para todos los fotocatalizadores mixtos se encuentran recogidos en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Valores de  $E_g$  obtenidos para el BWO y los fotocatalizadores mixtos.

MUESTRA	$E_g$ (eV)	MUESTRA	$E_g$ (eV)
BWO calc	2,90	BWO	2,89
BWO/HC MF	2,68	BWO/HC SH	2,84
BWO/CV MF	2,76	BWO/CV SH	2,86
BWO/CNT MF	2,47	BWO/CNT SH	2,86
BWO/CVH8 MF	3,03	BWO/CVH8 SH	2,74

Analizando los espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores sintetizados se encuentran diferencias interesantes entre los mismos, que pueden estar relacionadas con el uso de materiales de carbono funcionalizados como aditivos tal y como es el caso del HC y el carbón CV. Los fotocatalizadores mixtos sintetizados por vía hidrotermal BWO/HC SH, BWO/CV SH y BWO/CVH8 SH presentan una curvatura del eje de absorción alrededor de los 450 nm con un cambio suave de pendiente, que da lugar a un aumento de la absorbancia a longitudes de onda superiores a 450 nm. Un hecho similar a éste se observa para el catalizador BWO/HC MF, aunque a longitudes de onda alrededor de los 550 nm. Mientras tanto, ni el resto de fotocatalizadores de la serie MF ni la muestra BWO/CNT SH, presentan modificación alguna del espectro EDR, manteniendo el eje de absorción de una forma bien definida alrededor de los 400 nm. Este comportamiento podría explicarse por la funcionalización de los materiales de carbono usados

como aditivos; en concreto a la presencia de grupos funcionales fotosensibles en las muestras HC, CV y CVH8 (ver anexo I).

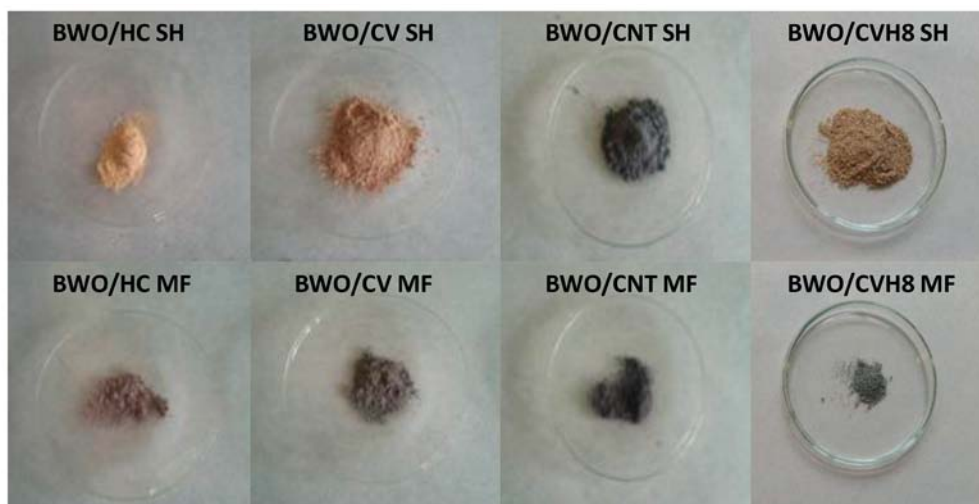


**Figura 4.12.** Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores BWO/C:  
a) Mezcla física y b) Síntesis hidrotermal.

La modificación de la energía  $E_g$  no es la única consecuencia de la incorporación de los materiales de carbono, ya que estos también inducen un aumento en la absorción de luz en todo el rango del espectro visible (450-800 nm). El incremento se produce independientemente del proceso de síntesis o del aditivo empleado, aunque es más acusado en los fotocatalizadores mixtos preparados por mezcla física de ambos constituyentes. Este hecho también puede atribuirse a la presencia de grupos funcionales fotoactivos en los materiales de carbono, como se ha mencionado anteriormente, o a la elevada absorción de luz que presentan los materiales de carbono [ARAÑA, 2003 A; VELASCO, 2010 B, VELASCO, 2012 A].

Otra particularidad destacable es la variación de color de estos catalizadores mixtos, tanto de la serie MF en comparación con la serie SH, como de las muestras de una misma serie entre sí (Figura 4.13). Para la misma composición, los catalizadores de la serie SH presentan una tonalidad más clara que los de la serie MF; por otro lado, para la misma serie la coloración sigue la tendencia: HC, CV, CVH8, CNT (de más claro a más oscuro). Diferencias similares en cuanto

a las propiedades de absorción de luz visible han sido observadas para fotocatalizadores mixtos  $\text{TiO}_2$ /carbono, obtenidos incorporando aditivos de carbono altamente funcionalizados [MATOS, 2010; VELASCO, 2013 C].



**Figura 4.13.** Imágenes de los fotocatalizadores mixtos BWO/C sintetizados.

En relación a los cambios de coloración y el incremento de absorción de luz de los fotocatalizadores mixtos, se observa una tendencia clara con el grado de evolución (térmica) de los materiales de carbono y su funcionalización. Así, los catalizadores que contienen CNT (preparados a 700 °C y contenido en oxígeno despreciable) presentan mayor absorción de luz visible que aquellos que preparados con los materiales de carbono CVH8 y CV (temperatura de síntesis de 650 °C para ambos, con un tratamiento térmico a 850 °C posterior en el caso del CVH8, y porcentaje en peso de oxígeno de 2,5 % y 9,7 % respectivamente), y HC (preparado a 180 °C y contenido en oxígeno de 24,8 %).

#### 4.1.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

La Tabla 4.4 recoge los valores correspondientes al pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) determinado para el BWO y los fotocatalizadores mixtos. Con independencia de la calcinación, el semiconductor presenta un carácter ligeramente ácido. Esta acidez está ligada a los grupos hidroxilo presentes en la superficie del BWO. Por otro lado, la calcinación del semiconductor provoca un

ligero aumento del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (de 4,9 a 5,7), indicando un descenso en la acidez superficial como consecuencia de la eliminación parcial de grupos hidroxilo durante la calcinación.

**Tabla 4.4.**  $\text{pH}$  del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del BWO, de los fotocatalizadores mixtos obtenidos por mezcla física y síntesis hidrotérmica y de los materiales de carbono empleados como aditivos.

MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
BWO calc	5,9	BWO	3,2	--	--
BWO/HC MF	4,3	BWO/HC SH	2,7	CS	4,3
BWO/CV MF	3,6	BWO/CV SH	2,7	CV	3,6
BWO/CNT MF	4,7	BWO/CNT SH	2,9	CNT	8,6
BWO/CVH8 MF	3,7	BWO/CVH8 SH	3,1	CVH8	6,3

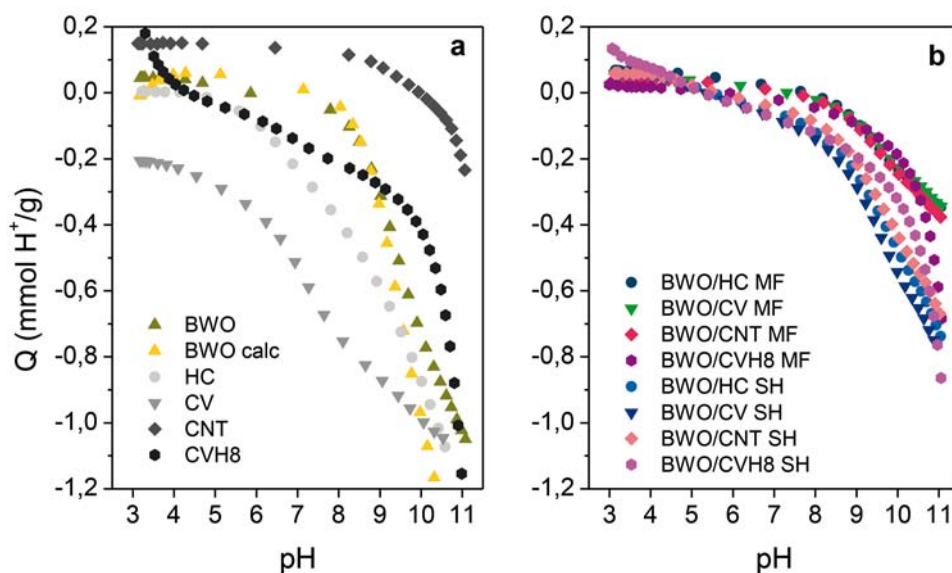
En cuanto a la naturaleza ácido/base de los fotocatalizadores mixtos, esta depende en gran medida de las propiedades de los aditivos de carbono empleados. Las muestras CV y HC presentan un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  muy ácido, inferior al del semiconductor, como consecuencia de su alto contenido en grupos oxigenados [BANDOSZ, 2006]. En cambio, los CNT poseen un carácter básico, debido a su baja funcionalización, y que se atribuye a la densidad de electrones  $\pi$  deslocalizados de las capas gráficas [RADOVIC, 1997]. La muestra CVH8, por su parte, no presenta el carácter básico de los CNT, pero sí que muestra un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  superior al del CV, hecho atribuible a la pérdida de grupos oxigenados que sufre dicho carbón tras el tratamiento térmico a 850 °C. En consonancia, los fotocatalizadores mixtos que incorporan los aditivos de carbono de fuerte carácter ácido (CV y HC) poseen valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  inferior a los del semiconductor, e inferior al de aquellos que contienen CNT y CVH8. Asimismo, los fotocatalizadores mixtos obtenidos mediante tratamiento hidrotérmico presentan un carácter más ácido que los preparados mediante la mezcla física. Este hecho es esperable, ya que estos últimos no se ven sometidos al proceso de calcinación, que como se mencionó con anterioridad provoca la eliminación de grupos oxigenados superficiales del semiconductor.

La acidez/basicidad superficial se evaluó también mediante la determinación de las curvas de protonación en disolución, siendo esta una técnica muy útil para determinar la distribución de

cargas en la superficie de los catalizadores en las condiciones de reacción empleadas. La Figura 4.14 recoge las curvas de protonación obtenidas tanto para el semiconductor como para los aditivos de carbono empleados y los fotocatalizadores mixtos sintetizados.

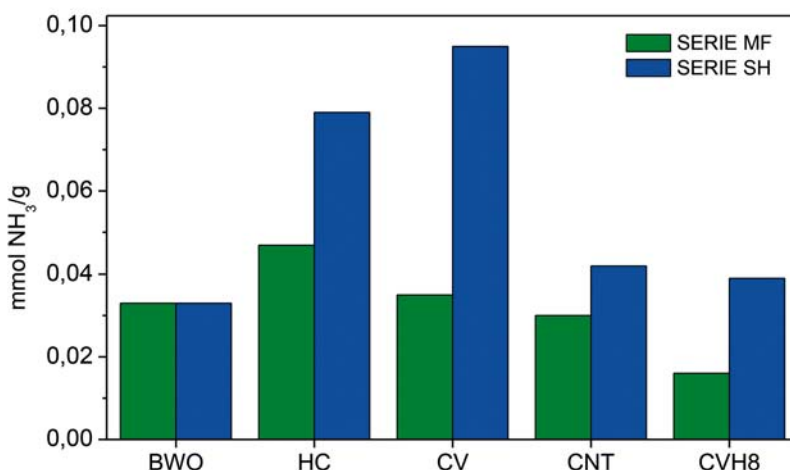
En ellas se puede apreciar como la calcinación del semiconductor no tiene prácticamente ningún efecto sobre los valores de cantidad de protones adsorbidos, siendo estos próximos a cero entre pH 3 y 8, lo que indica que el semiconductor presenta una carga neta nula en dicho intervalo. El descenso en la curva de protonación a pH superiores a 8, se atribuye a la liberación de protones procedentes de distintos grupos oxigenados o hidroxilo [JAGIELLO, 1994].

En el caso de los fotocatalizadores mixtos, el comportamiento de los materiales sintetizados mediante mezcla física es muy similar al del semiconductor. En cambio, la curva de protonación de los obtenidos mediante síntesis hidrotérmal muestra una tendencia diferente, con valores negativos a pH por encima de 4, lo que sugiere la presencia de sitios ácidos de tipo Brönsted. Este hecho, concuerda con los valores de punto de carga cero obtenidos para los fotocatalizadores, que indican claramente la menor acidez superficial de los catalizadores sintetizados por mezcla física.



**Figura 4.14.** Curvas de protonación de a) Aditivos de carbono, BWO y BWO calc; b) BWO/C MF y BWO/C SH.

La determinación mediante quimisorción de  $\text{NH}_3$  de los sitios de naturaleza ácida presentes en los diferentes fotocatalizadores estudiados, expresados en función de la cantidad de amoníaco quimisorbido, también puso de manifiesto la mayor acidez de los fotocatalizadores sintetizados mediante el proceso hidrotérmal frente a los sintetizados por mezcla física. Los valores obtenidos y representados en la Figura 4.15 reflejan esta situación, así como la mayor presencia de sitios ácidos en los fotocatalizadores preparados con HC y CV, los cuales presentan un fuerte carácter ácido. Por el contrario, para el fotocatalizador preparado con el carbón CVH8 mediante mezcla física se observa una disminución significativa de la acidez, hecho que como se mencionará posteriormente, estará relacionado con los bajos rendimientos fotocatalíticos obtenidos con este material.

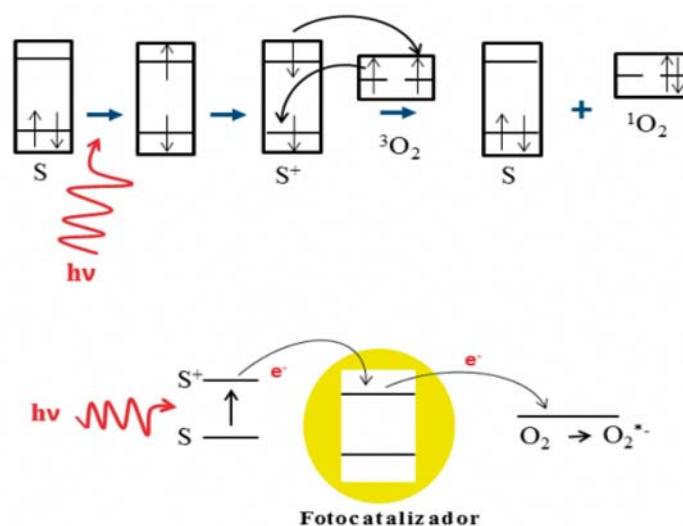


**Figura 4.15.** Cantidad de  $\text{NH}_3$  quimisorbido por los distintos fotocatalizadores mixtos.

#### 4.1.3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA B

Al igual que la mayoría de los colorantes y otras sustancias orgánicas con capacidad de absorción de radiación en el visible ( $\lambda$  comprendida entre 450-750 nm), la RoB es susceptible al fenómeno de fotosensibilización [TAKIZAWA, 1978; HU, 2006], y, por lo tanto, puede ser degradada directamente por vía fotoquímica (fotólisis), bajo las condiciones de irradiación empleadas en este estudio. Este fenómeno, representado en la Figura 4.16, se basa en la capacidad que presentan este tipo de sustancias para sufrir una transición desde su estado fundamental a uno excitado y en presencia de otras especies químicas o de semiconductores, generar productos de reacción

tales como radicales oxigenados, que a su vez dan lugar al proceso de oxidación de otras moléculas o de la propia sustancia fotosensibilizante. Por lo tanto, en ensayos de fotodegradación de este tipo de contaminantes, la fotosensibilización puede tener lugar paralelamente al mecanismo fotocatalítico [CHARTTERJEE, 2005]. Debido a esto, al evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales estudiados en esta tesis, es necesario discernir la contribución de cada uno de los dos posibles mecanismos al proceso global.

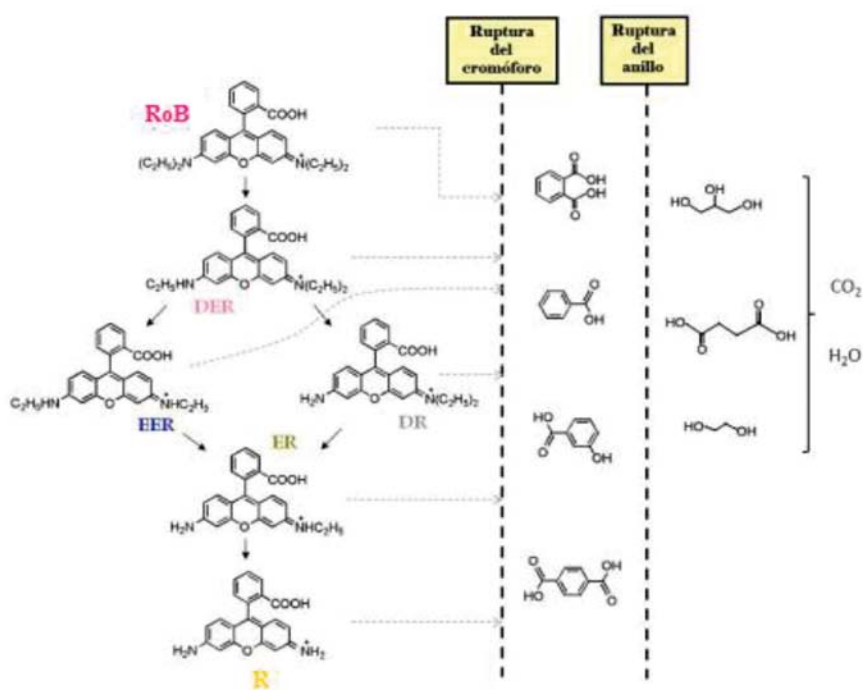


**Figura 4.16.** Procesos de fotosensibilización de un colorante bajo radiación visible [MÚJICA-LÓPEZ, 2013].

En el caso de la RoB, se consideran principalmente dos vías de degradación fotocatalítica relacionadas con su estructura química, tal y como muestra la Figura 4.17 [WU, 1998; LI, 2007; YU, 2009]. La primera de ellas, centrada en el nitrógeno, es la vía de la N-deetilación y se basa fundamentalmente en la eliminación sistemática de grupos etilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) mediante la formación de N-radicales, dando lugar a la formación de hasta cinco intermedios N-deetilados diferentes (DER<EER<DR<ER<R). La segunda vía, por su parte, está centrada en el carbono, y asociada a la ruptura del grupo cromóforo (xanteno) y posterior ruptura del anillo aromático [HU, 2006; YU, 2009]. La ruptura del grupo cromóforo de la RoB conlleva una disminución de la coloración, observándose por lo tanto un proceso de decoloración a medida que avanza el proceso de fotodegradación de la RoB (Figura 4.18). El proceso de N-deetilación completo también puede



dar lugar a una decoloración total, al ir desapareciendo los grupos auxocrómicos que desplazan hacia mayores longitudes de onda la absorción de radiación por parte del grupo cromóforo y que aumentan la intensidad de este. Este hecho es importante, pues implica que una decoloración total de la disolución, no necesariamente va asociado a la completa mineralización de la misma, hecho que hay que tener en cuenta a la hora de analizar los resultados.



**Figura 4.17.** Esquema del mecanismo de fotodegradación de la RoB [MÚJICA-LÓPEZ, 2013].

Asimismo, y teniendo en cuenta las propiedades adsorbentes de los materiales de carbono empleados como aditivos, es necesario considerar la contribución de la adsorción de rodamina B en la porosidad de los fotocatalizadores; para evitar sobreestimar la eliminación del contaminante por efecto de la reacción fotocatalítica.

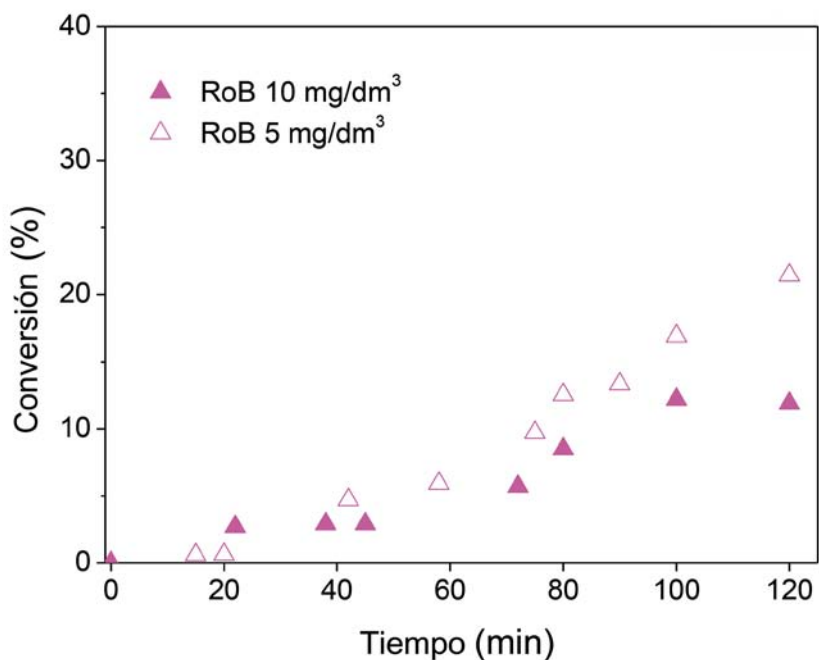
En esta tesis doctoral, se evaluó tanto la degradación fotoquímica (fotólisis) de la RoB mediante la irradiación directa de disoluciones en ausencia de catalizador, así como la capacidad de adsorción de la rodamina B en los fotocatalizadores evaluados, siguiendo los procedimientos que se detallan en el capítulo 3.



**Figura 4.18.** Ejemplo de la decoloración secuencial asociada al proceso de fotodegradación de la RoB.

#### 4.1.3.1. FOTÓLISIS

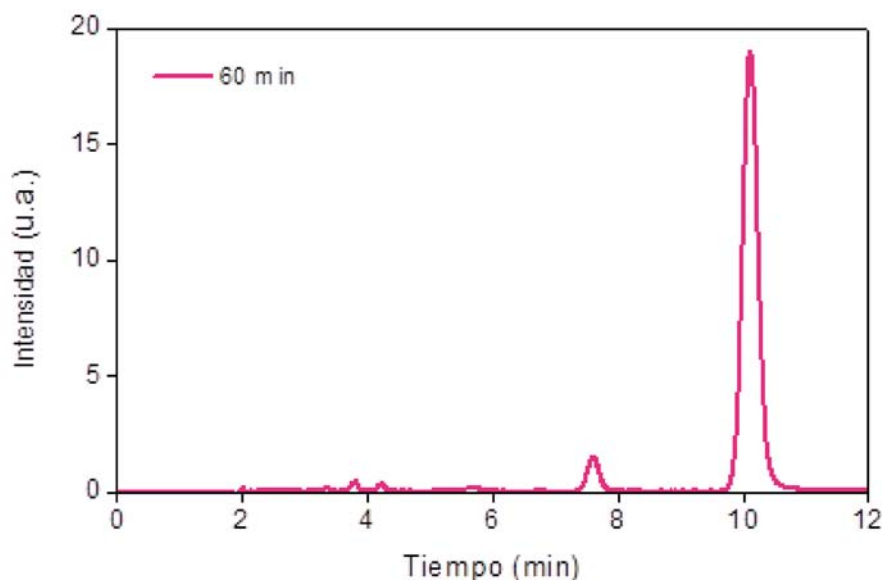
En la Figura 4.19 se expone la evolución de la conversión para las reacciones fotocatalíticas de sendas disoluciones de 5 y 10 mg/dm<sup>3</sup> de rodamina B, bajo las condiciones de irradiación empleadas. Tal y como se puede observar, la conversión porcentual es mayor en el caso de la disolución menos concentrada dando lugar a unas conversiones del 12 y 21 % para concentraciones de 10 y 5 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente; no obstante, la conversión en moles es ligeramente superior para la disolución más concentrada. Estas conversiones, si bien no son excesivamente altas, tampoco son despreciables y deben ser consideradas a la hora de hacer la evaluación fotocatalítica de los materiales empleados. En la Figura 4.20 se representa uno de los cromatogramas obtenidos para la degradación fotocatalítica. En él, se puede observar que, además del pico correspondiente a la rodamina B ( $t = 10,2$  minutos), aparece un pico adicional ( $t = 7,8$  minutos), que se corresponde con un compuesto N-deetilado derivado de la misma, y que va incrementando su área a la vez que descende la del pico de la rodamina B.



**Figura 4.19.** Evolución de la conversión de RoB con el tiempo en los ensayos de fotólisis.

La aparición de este compuesto N-deetilado constituye una evidencia de que el mecanismo fotolítico de la rodamina B está centrado mayoritariamente en una de las dos posibles vías de degradación que presenta dicho compuesto: la ruta de la N deetilación.

Por otro lado, cabe señalar que los resultados de mineralización obtenidos para la degradación fotolítica de la rodamina B, con independencia de la concentración inicial, son bastante bajos (alrededor del 5 % para la disolución de 10 mg/dm<sup>3</sup>); esto indica que, la degradación completa de la rodamina B y sus intermedios a través del proceso de fotosensibilización es bastante baja, por lo que se hace necesario el empleo de un fotocatalizador.



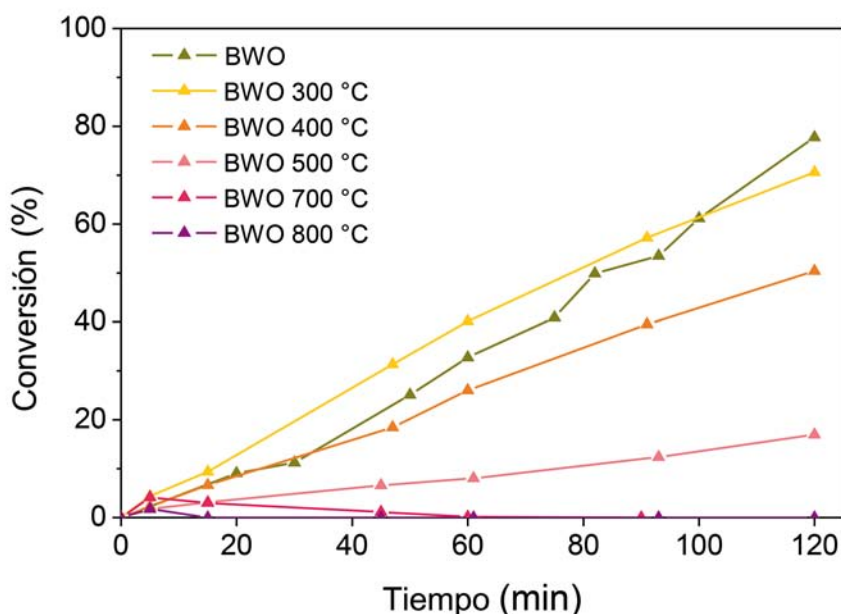
**Figura 4.20.** Cromatograma obtenido del experimento de fotólisis de la disolución de rodamina B de  $10 \text{ mg/dm}^3$  tras 60 min de irradiación.

#### 4.1.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

A la hora de valorar la eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores mixtos, el primer paso realizado fue la optimización de las condiciones del sistema fotocatalítico empleado, incluyendo el análisis de parámetros tales como la temperatura de calcinación del semiconductor BWO, la carga de catalizador empleada, la concentración inicial de contaminante y el método de síntesis empleado para la obtención de los fotocatalizadores mixtos.

La influencia de la temperatura de calcinación del BWO en la fotodegradación de rodamina B se realizó empleando una concentración inicial de contaminante de  $10 \text{ mg/dm}^3$  y una carga de catalizador de  $0,5 \text{ g/dm}^3$ . Los resultados obtenidos para el semiconductor original (no calcinado) y calcinado a varias temperaturas entre  $300\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 4.21. Se puede observar como apenas hay diferencias en los valores de conversión de rodamina B tras dos horas de irradiación de las muestras BWO y BWO calc  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los perfiles cinéticos para ambos materiales son muy parecidos, si bien el catalizador calcinado

da lugar a una fotodegradación ligeramente más rápida del contaminante en los primeros estadios de la reacción. Este comportamiento puede atribuirse a las similitudes que presentan ambas muestras en cuanto a morfología, cristalinidad, porosidad y acidez superficial, tal como se ha descrito anteriormente.



**Figura 4.21.** Evolución de la conversión de RoB con el tiempo, en ensayos fotocatalíticos con el BWO calcinado a distintas temperaturas.

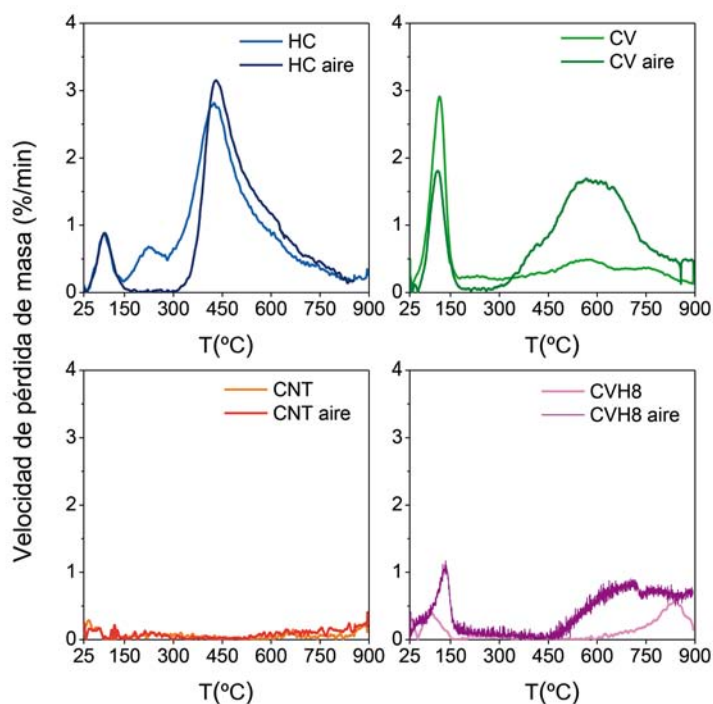
Al aumentar la temperatura de calcinación por encima de 300 °C se produce un descenso gradual de la actividad catalítica del semiconductor, de modo que los catalizadores calcinados a 700 y 800 °C apenas poseen capacidad para degradar el compuesto. Este comportamiento ha de relacionarse con los cambios texturales y morfológicos del semiconductor anteriormente discutidos como consecuencia de la temperatura de calcinación. Así, por encima de 300 °C, se produce un descenso progresivo de la porosidad del BWO y aumenta la sinterización de las partículas del material (Figura 4.2). Asimismo, la calcinación a temperaturas por encima de 300 °C, origina un descenso en la acidez del catalizador (ver Tabla 4.4), como consecuencia de la pérdida de los grupos hidroxilos superficiales presentes en el BWO. Por lo tanto, la menor conversión en las muestras calcinadas también se

puede atribuir al descenso de las interacciones entre la rodamina B y la superficie del catalizador como consecuencia de los cambios de acidez, puesto que la adsorción de RoB se favorece en superficies ácidas [XU, 2001; CARMONA, 2015].

La pérdida de actividad fotocatalítica con la temperatura de calcinación, junto con los cambios texturales y estructurales anteriormente descritos, fueron las principales causas que determinaron la elección de 300 °C como la temperatura de calcinación óptima para el BWO.

En el caso de los fotocatalizadores mixtos BWO/C, la calcinación en aire puede tener una influencia muy relevante, ya que los materiales de carbono se pueden ver afectados por el mismo. Así, los materiales de carbono preparados a baja temperatura -como es el caso del hidrochar (HC)- son muy susceptibles a la oxidación al interaccionar con aire a temperaturas superiores a 200 °C [SEVILLA, 2009]. Además, los materiales de carbono muy funcionalizados superficialmente -como es el caso del hidrochar (HC) y el carbón activado CV-, también pueden sufrir modificaciones importantes en su composición y porosidad al ser sometidos a temperaturas elevadas durante la calcinación [ANIA, 2007; 2014], dando lugar a alteraciones importantes en los fotocatalizadores mixtos estudiados.

A modo de ejemplo se encuentran representados en la Figura 4.22 los perfiles termogravimétricos de los materiales de carbono empleados para la síntesis de los distintos fotocatalizadores mixtos, en atmósfera de nitrógeno y tras su calcinación a 300 °C en aire. Como se puede apreciar, la calcinación a 300 °C provoca la oxidación de las muestras HC, CV y CVH8 (tal como se observa en el incremento de la pérdida de masa y la evolución de los picos de descomposición de diversos grupos funcionales, en comparación con los perfiles obtenidos en atmósfera inerte), no siendo así en el caso los nanotubos de carbono.



**Figura 4.22.** Termogramas en  $\text{N}_2$  y aire, de los materiales de carbono empleados como aditivos: a) Hidrochar (HC); b) Carbón activado (CV); c) Nanotubos de carbono (CNT); d) Carbón activado (CVH8).

En el hidrochar (HC) se produce una pérdida de masa de aproximadamente el 48 % tras la calcinación (vs 44 % en atmósfera inerte); además se produce la descomposición de grupos funcionales lábiles, apareciendo un pico de desorción a temperatura más elevada, característico de la presencia de quinonas y carbonilos [HAYDAR, 2000]. En el carbón activado CV, por su parte, se obtiene una pérdida de masa del 30 % (vs 14 % en atmósfera inerte) así como la descomposición de los grupos carboxílicos (alrededor de 200 °C), generándose grupos anhídrido, fenoles y quinonas. Para el carbón CVH8, la pérdida de masa obtenida es del 55 % (vs 4 % en atmósfera inerte). Estas transformaciones químicas en los materiales de carbono ponen de manifiesto la imposibilidad de calcinar los fotocatalizadores mixtos estudiados; por otro lado, puesto que el efecto de la calcinación no es tan acusado en el semiconductor (ni en su actividad foto catalítica, textural, química, estructural o morfología), se decidió llevar a cabo la calcinación solamente en la serie de catalizadores obtenidos por mezcla física (no así en la serie SH).

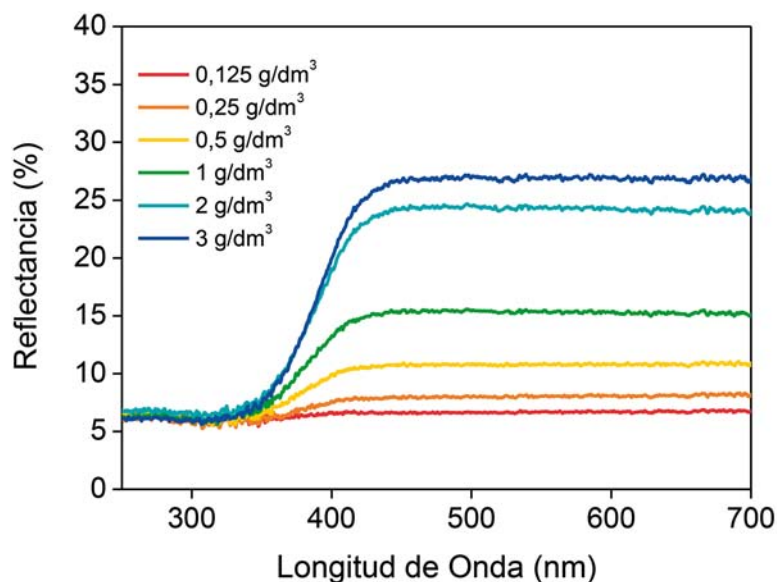
#### 4.1.3.3. ESTUDIO DE LA CARGA DE CATALIZADOR

En fotocátalisis heterogénea, la velocidad de reacción guarda una proporcionalidad directa con la carga de catalizador empleada, hasta un valor límite, a partir del cual esta dependencia es menos acusada y se alcanza un estado estacionario e independiente [HERRMANN, 2005; MALATO, 2009; FRIEDMANN, 2010].

Este hecho se debe, a que, a partir de una determinada concentración, los fenómenos de dispersión y apantallamiento provocados por las partículas en suspensión se van haciendo más significativos, provocando una disminución del grado de iluminación alcanzado en el interior del reactor. Por lo tanto, es recomendable trabajar con concentraciones de fotocatalizador cercanas al punto donde se alcanza la zona estacionaria, coincidiendo este límite, con la concentración de catalizador para la cual todas las partículas están iluminadas, dependiendo el mismo, de la geometría del reactor empleado y de las condiciones de operación seleccionadas [MALATO, 2003; HERRMANN, 2010]. El uso de concentraciones de catalizador superiores a dicho límite, creará un alto grado de turbidez, que provocará la penetración solamente de la radiación hasta una distancia (paso óptico) inferior a la profundidad del reactor empleado, por efecto de la dispersión de luz (light scattering). Se produce así, un efecto pantalla, que da lugar a una disminución de la eficiencia fotónica del proceso.

Para analizar la relación entre la dispersión de luz y la concentración de catalizador empleada, se realizó el estudio del comportamiento óptico del mismo, mediante medidas de reflectancia difusa del sólido en suspensión, encontrándose representados en la Figura 4.23, los espectros de reflectancia difusa del BWO en suspensión a distintas concentraciones.

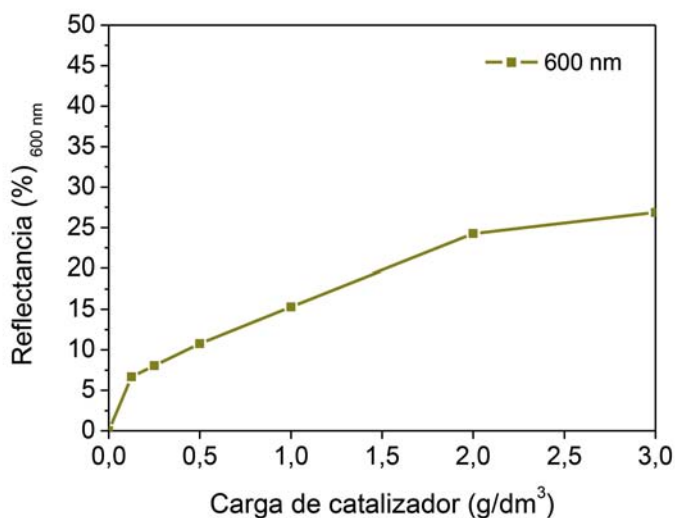




**Figura 4.23.** Espectros de reflectancia difusa de suspensiones acuosas de BWO con cargas de BWO comprendidas entre 0,125 y 3 g/dm<sup>3</sup>.

La determinación de la contribución de los fenómenos de absorción y dispersión a la atenuación de la radiación incidente en una dispersión, es un proceso complejo [FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, 1999; CASSANO, 2000], para el cual una de las soluciones planteadas, se basa en medir la dispersión de la radiación incidente, a longitudes de onda en las que no se produzca el fenómeno de absorción por parte del material que conforma la solución. De esta manera, se puede valorar únicamente la dispersión del material y relacionar este fenómeno con la concentración de catalizador empleado. En el caso del BWO, tal y como se observaba en la Figura 4.11, este no absorbe radiación a  $\lambda > 400\text{-}480$  nm, por lo que se puede emplear una longitud de onda superior a ella, seleccionando en este caso  $\lambda$ : 600 nm.

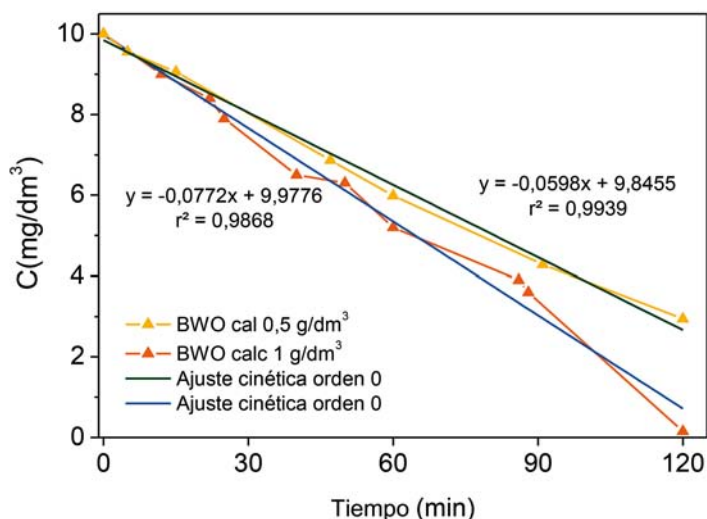
Representando el porcentaje de reflectancia obtenido a dicha longitud de onda frente a la carga de catalizador, se puede deducir el valor óptimo de este último parámetro, tal y como se muestra en la Figura 4.24.



**Figura 4.24.** Variación de la reflectancia proporcionada por suspensiones de BWO con cargas comprendidas entre 0,125 y 3 g/dm<sup>3</sup> a  $\lambda$ : 600 nm.

En dicha figura, se observa como va aumentando la reflectancia a medida que lo hace la carga de catalizador, con valores elevados para 2 y 3 g/dm<sup>3</sup>, indicando una pérdida de luz por dispersión bastante significativa. Con el objeto de evaluar la diferencia efectiva entre valores de cargas de catalizador donde la cantidad de luz dispersada por las partículas de catalizador no es tan elevada, y optimizar la carga, se realizaron los ensayos de degradación de rodamina B para concentración inicial de 10 mg/dm<sup>3</sup> y cargas de catalizador de 0,5 g/dm<sup>3</sup> y 1 g/dm<sup>3</sup> (Figura 4.25).

Como se puede apreciar, la cinética de fotodegradación con ambas cargas es muy similar a tiempos cortos de irradiación, desviándose a partir de los 30 minutos, y obteniéndose mejores resultados con una carga de 1 g/dm<sup>3</sup>, siendo este el valor elegido para el resto de los ensayos fotocatalíticos.



**Figura 4.25.** Perfil de la actividad fotocatalítica de la rodamina B con el BWO calc a cargas de 0,5 y 1 g/dm<sup>3</sup>.

#### 4.1.3.4. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE CONTAMINANTE

La mayoría de los autores que trabajan en fotocatalisis heterogénea coinciden al indicar que la velocidad de la reacción es proporcional a la fracción de la superficie del catalizador cubierta por el sustrato [MINERO, 1992; MALATO; 2003], por lo que habitualmente para describir el proceso fotocatalítico, se utiliza el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood, mostrado en la ecuación 4.1, en el que las constantes, así como los órdenes de reacción obtenidos, se consideran aparentes:

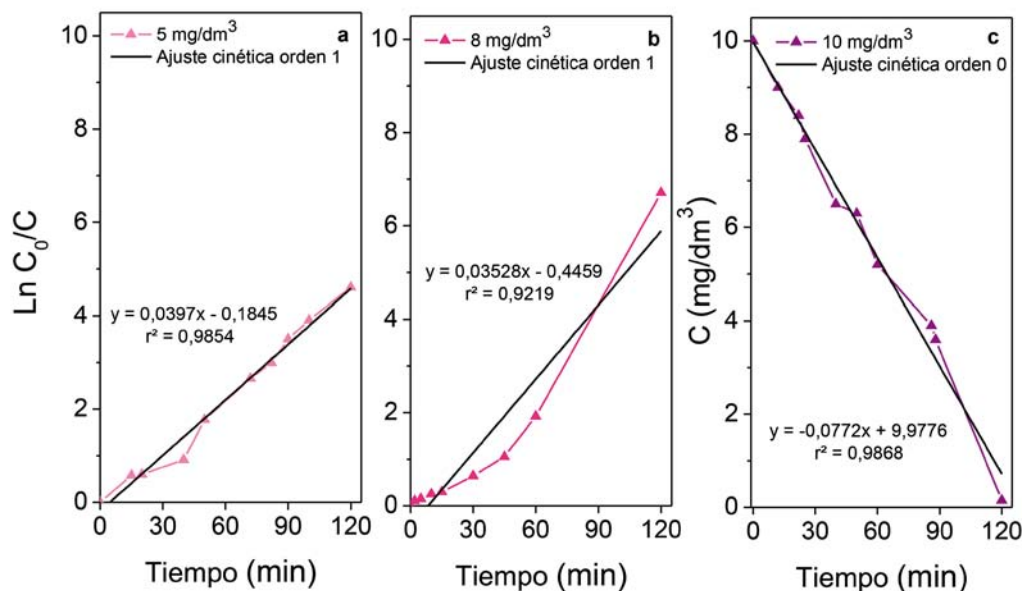
$$r = \frac{dC}{dt} = -k_r\theta = -\frac{k_rKC}{1 + KC} \quad (\text{ecuación 4.1})$$

En esta ecuación, la velocidad de reacción ( $r$ ), es proporcional a la superficie del catalizador ( $\theta$ ) cubierta por el contaminante estudiado, siendo  $k_r$  la constante de la velocidad de reacción,  $C$  la concentración del contaminante y  $K$  la constante del proceso de adsorción de dicho contaminante. A medida que avanza la reacción y disminuye el grado de recubrimiento del catalizador, la velocidad de degradación irá disminuyendo hasta ser cero. Sin embargo, cuando la concentración inicial del contaminante sea lo suficientemente elevada como para saturar la

superficie del semiconductor ( $K[C] \gg 1$ ), la velocidad de fotodegradación será independiente de la concentración inicial de contaminante y se alcanzará el valor máximo de velocidad de reacción, obteniéndose en dichos casos una cinética de reacción de orden cero [HERRMANN, 2005; MALATO, 2009]. En esta situación la velocidad de degradación es igual a la constante aparente de velocidad de la reacción, según la ecuación:

$$r = \frac{dC}{dt} = -k_r \theta = -k_r \quad (\text{ecuación 4.2})$$

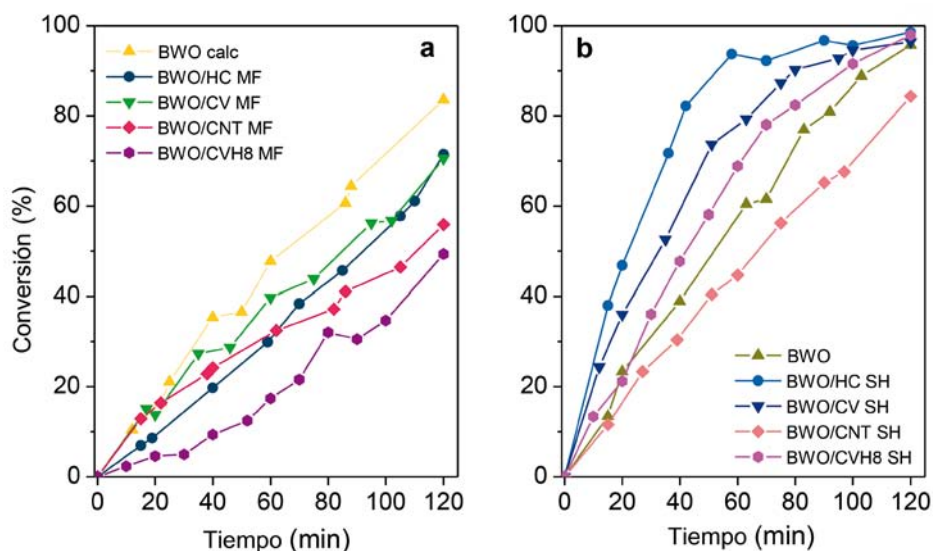
Analizando los resultados representados en la Figura 4.26, en la que se muestran, los ajustes cinéticos tanto de orden 1 como de orden cero, a los que ha sido sometida la evolución de la concentración de rodamina B con el tiempo en los procesos fotocatalíticos, podemos ver como la velocidad de fotodegradación varía de forma significativa al aumentar la concentración inicial de rodamina B. Las cinéticas obtenidas a concentraciones iniciales de 5 y 8 mg/dm<sup>3</sup> de rodamina B, son de orden uno, presentando unas constantes aparentes de  $k_r=0,040 \text{ min}^{-1}$  y  $k_r=0,053 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, al emplear una concentración de 10 mg/dm<sup>3</sup> de rodamina B, la figura nos muestra una cinética de reacción de orden cero, en la que la velocidad de reacción se hace máxima, e independiente de la concentración inicial de contaminante empleada. Es por este motivo, que se decidió emplear una concentración de 10 mg/dm<sup>3</sup> para llevar a cabo los experimentos de este estudio, obteniéndose una máxima velocidad de degradación en el proceso de  $r: 0,07 \text{ mg/dm}^3 \text{ min}$ . Esta concentración de rodamina B, sobrepasa incluso los límites legales de presencia de rodamina B en aguas residuales permitidos por las legislaciones de ciertos países como India, uno de los más permisivos, en los que la concentración permitida oscila entre 1-5 mg/dm<sup>3</sup> [BISEN, 2015].



**Figura 4.26.** Evolución del perfil de fotodegradación para para distintas concentraciones iniciales de rodamina B, empleando como catalizador BWO  $1\text{g}/\text{dm}^3$ .

#### 4.1.3.5. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

La Figura 4.27 y la Tabla 4.5 muestran los resultados de fotodegradación de rodamina B bajo irradiación solar simulada con los fotocatalizadores preparados por ambos métodos (series MF y SH), en términos de conversión y porcentaje de mineralización. Como se puede observar, los fotocatalizadores de la serie SH presentan mejores conversiones de rodamina B en comparación con el BWO, a excepción de la muestra BWO/CNT SH, la cual presenta una actividad fotocatalítica y un porcentaje de mineralización más bajos. Este hecho es interesante, ya que tradicionalmente se ha descrito que los materiales de carbono con alta movilidad electrónica (nanotubos de carbono, grafeno) minimizan la recombinación de los excitones fotogenerados tras la iluminación de semiconductores debido a su deslocalización en la matriz de carbono [NG, 2010; KIM, 2012; XIE, 2013; ANIA, 2014]. En este caso se observa como a pesar de las propiedades electrónicas favorables de los nanotubos de carbono, el catalizador mixto no presenta una mayor conversión. Este hecho podría atribuirse a la fuerte absorción de luz que presentan los nanotubos de carbono tal y como se describió en el apartado 4.1.2.3.



**Figura 4.27.** Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos preparados mediante a) Mezcla física y b) Síntesis hidrotérmica.

Sobre los demás fotocatalizadores de la serie SH estudiados, el efecto más pronunciado se observó para el BWO/HC SH, -fundamentalmente durante los primeros 60 minutos de irradiación- en los que se consiguió casi la completa conversión de la rodamina B.

En el caso de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH, la degradación de la rodamina B va a estar marcada por los dos procesos que ocurren simultáneamente: el proceso fotocatalítico iniciado por la excitación del BWO mediante la luz y el proceso de fotosensibilización de la rodamina B, que como se vio anteriormente, está favorecido en ausencia de catalizador, y que está asociado a la ruta de degradación de la N-deetilación.

En presencia del BWO, el proceso de fotosensibilización cobra importancia, produciéndose desde el estado excitado de la rodamina B, una inyección de electrones fotogenerados a la banda de conducción del BWO, donde pueden ser capturados por el oxígeno disuelto en la solución dando lugar a: diversas especies oxigenadas radicalarias que interaccionan con la rodamina B para su degradación; la disminución de la recombinación de los pares electrón/hueco y la creación de huecos en la capa de valencia, capaces de lograr la oxidación directa de la rodamina B.

**Tabla 4.5.** Valores de COT obtenidos por los fotocatalizadores mixtos tras dos horas de irradiación

MUESTRA	COT inicial (mg C/L)	COT final (mg C/L)	Mineralización (%) (1-COT final/COT inicial)
Fotólisis	6,8	6,5	4,4
BWO calc	7,0	1,2	83,6
BWO/CS MF	8,0	2,3	71,4
BWO/CV MF	6,1	1,8	70,5
BWO/CNT MF	5,8	2,6	55,6
BWO/CVH8 MF	7,7	3,9	49,4
BWO	6,8	0,3	95,6
BWO/CS SH	6,7	0,1	98,4
BWO/CV SH	8,2	0,3	96,4
BWO/CNT SH	6,2	1,0	83,9
BWO/CVH8	7,7	0,2	97,4

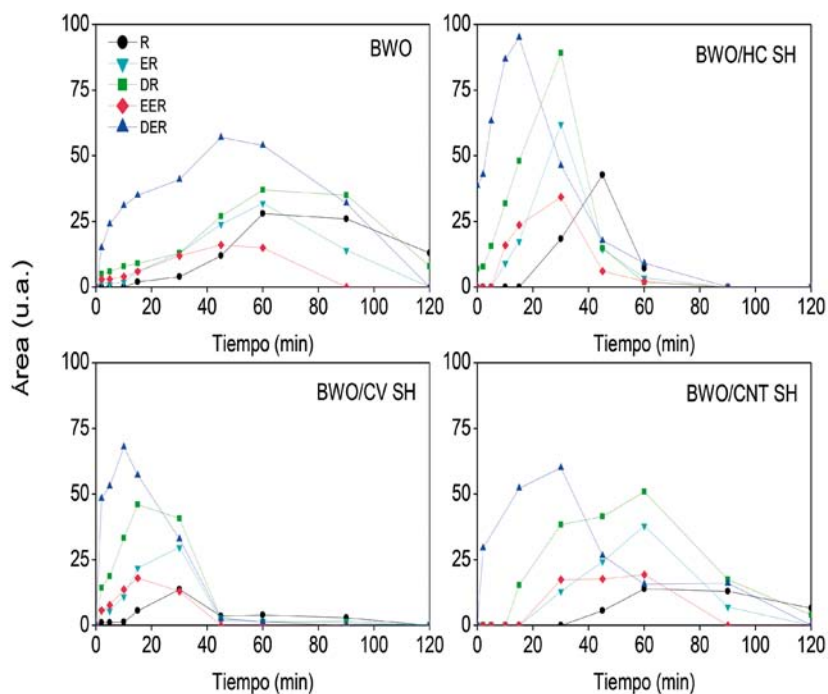
Es interesante señalar que la fotosensibilización, solo manifiesta una importancia significativa si la interacción entre la rodamina B y la superficie de los catalizadores es lo suficientemente fuerte [XU, 2001] como para tener una fuerte inyección de electrones desde el contaminante hacia la superficie del catalizador, ya que, de lo contrario, esta pierde su relevancia ante el proceso fotocatalítico, que normalmente es mucho más rápido.

La evolución de los intermedios N-deetilados para la serie SH se muestra en la Figura 4.28 y como puede observarse, la concentración de los mismos se incrementa gradualmente con el tiempo para todos los catalizadores, detectándose solo el compuesto más N-deetilado de forma significativa tras 60 minutos de irradiación, mostrando que la fotooxidación de la rodamina B ocurre mediante una vía de sucesivas N-deetilaciones, más que por la rotura directa del cromóforo [MURCIA-LÓPEZ, 2013].

Para los catalizadores ácidos, como es el caso del BWO y de los catalizadores BWO/HC SH y BWO/CV SH, la interacción entre la rodamina B y los sitios ácidos es lo suficientemente fuerte como

para potenciar el proceso fotosensibilizado además del fotocatalítico. Sin embargo, en el caso del BWO/CNT SH, aún cuando la capacidad de adsorción sobre los CNT no es despreciable, la interacción entre rodamina B y la superficie del catalizador es más débil debido a la naturaleza básica del material de carbono, provocando una disminución de la contribución del proceso de fotosensibilización, favoreciéndose el proceso fotocatalítico. Este hecho podría explicar por qué se obtuvieron para el BWO/CNT SH unos resultados de conversión, similares a los obtenidos por el BWO calc.

Estos hallazgos, están en consonancia con el modelo de adsorción preferencial de la rodamina B sobre la superficie de los catalizadores. En las condiciones experimentales empleadas en esta tesis doctoral, en las que el pH del medio de reacción oscila entre 4,6-4,8, la superficie de los fotocatalizadores de la serie SH se encuentra negativamente cargada (como se observaba en la Figura 4.14); por otro lado, la rodamina presenta dos cargas netas en su superficie –ver representación de distribución de cargas en la Figura 4.29 a partir de su diagrama de especiación–, por lo que la adsorción en la superficie del catalizador se produce preferentemente a través del grupo amino, cargado positivamente.

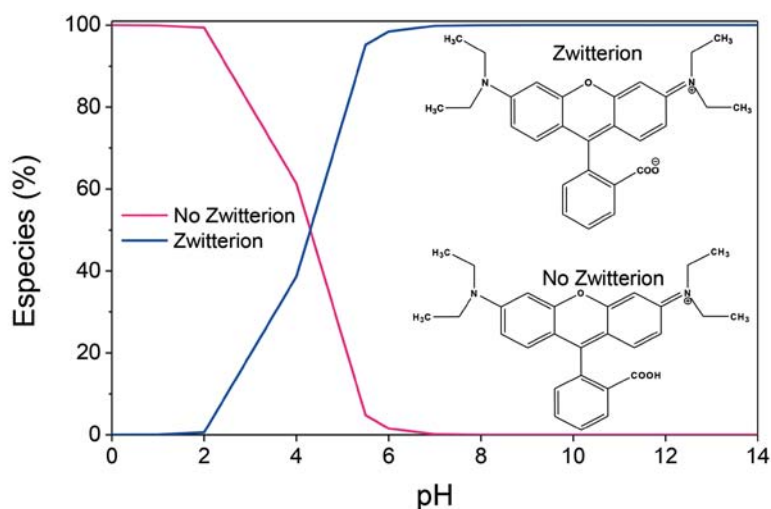


**Figura 4.28.** Evolución de los intermedios N-deetilados tras la irradiación del BWO y de los fotocatalizadores mixtos BWO/C de la serie SH.



Por lo tanto, la degradación de la rodamina B está favorecida para el ataque de las especies oxigenadas activas generadas cerca de los centros de adsorción de los grupos auxocrómicos  $\text{C}_2\text{H}_5$ , induciendo a la deetilación de la alquilamina.

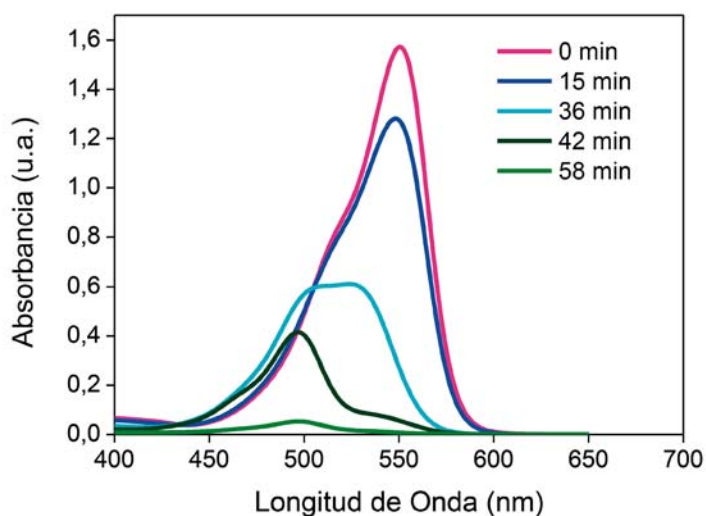
Este hecho se confirma por el gradual desplazamiento hacia menores valores de longitud de onda que se observa en el espectro de absorción UV-Vis del contaminante en solución acuosa tal y como se muestra en la Figura 4.30, que está asociado a la formación secuencial de los subproductos de degradación N deetilados [GAD, 2009; MERKA, 2011]. Los estrictos requisitos necesarios para que ocurra el proceso de N-deetilación, entre los que se incluyen la formación de un estado excitado de la rodamina B y la transferencia electrónica entre la misma y la banda de conducción del BWO, ponen de manifiesto el buen contacto entre la superficie de los fotocatalizadores y la rodamina B, logrado con la incorporación de aditivos de carbono de tipo ácido.



**Figura 4.29.** Diagrama de distribución de especies de la rodamina B.

Tal y como puede apreciarse en la Figura 4.31, tras 60 minutos de irradiación para los fotocatalizadores de la serie SH, BWO/HC y BWO/CV, se consiguió la completa decoloración de la disolución de rodamina B. Aunque una completa deetilación de la rodamina B, podría dar lugar a casi la totalidad de la decoloración de la disolución al eliminar la presencia de los grupos auxocrómicos que desplazan hacia mayores longitudes de onda la absorción de radiación por parte del

grupo cromóforo y que aumentan la intensidad de éste; la no detección del intermedio totalmente N-deetilado, tal y como se podía observar en la Figura 4.28 y los valores de mineralización obtenidos, muestran que la degradación a través de la ruptura del cromóforo ocurre simultáneamente a la N-deetilación, lo cual es plausible ya que ambos son mecanismos independientes.



**Figura 4.30.** Evolución del espectro de absorción de la rodamina B durante la fotodegradación con el fotocatalizador BWO/HC SH.

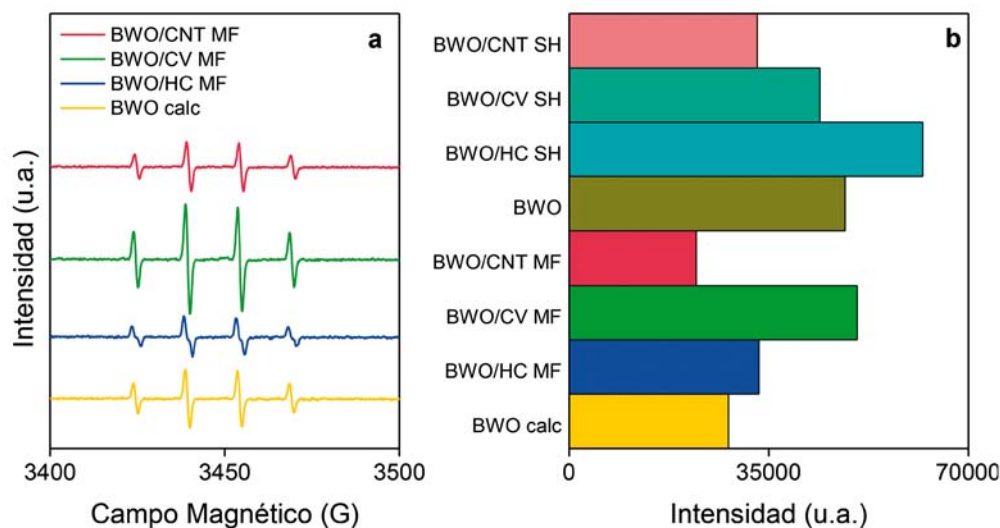
En comparación con la serie SH, los fotocatalizadores mixtos preparados por mezcla física, independientemente del material de carbono empleado, obtuvieron una pobre actividad fotocatalítica, con conversiones inferiores al 70 %. Estos valores se encuentran por debajo del obtenido para el semiconductor, siendo las diferencias significativas incluso a tiempos cortos de iluminación. Este aspecto contrasta con el amplio número de estudios realizados -incluyendo los llevados a cabo en nuestro grupo de investigación- con otros fotocatalizadores semiconductor/material de carbono preparados por mezcla física, en los que la incorporación del aditivo de carbono mejora sustancialmente las prestaciones del catalizador [ARAÑA, 2003 A; FARIA, 2009; LEARY, 2011; ANIA, 2012]. En este caso, este hecho podría atribuirse al gran tamaño de las partículas del BWO en comparación con el tamaño nanométrico que presentan otros semiconductores, y que podría limitar el contacto entre las partículas del material de carbono y del semiconductor.



**Figura 4.31.** Decoloración de la disolución de rodamina B tras su irradiación durante 60 minutos en presencia de BWO/HC SH.

En el caso de los catalizadores con la superficie cargada positivamente, como es el caso de BWO/CNT SH y de los fotocatalizadores de la serie MF, la adsorción de la rodamina B se realiza a través de la carga negativa del grupo carboxílico. Como la abundancia de cargas negativas en la disolución acuosa es baja, las interacciones con la superficie del catalizador van a ser más débiles. Este hecho suprime parcialmente la degradación vía N-deetilación, lo que da lugar a la obtención de menores valores de conversión para estos fotocatalizadores [GAD, 2009; MERKA, 2011].

También debe mencionarse que los carbones seleccionados presentan una fotoactividad intrínseca no despreciable bajo condiciones de iluminación UV-Vis, debido a su habilidad para fotogenerar especies oxigenadas radicalarias [VELASCO, 2012 A; VELASCO, 2013 A; VELASCO, 2013 B, VELASCO, 2014 A, VELASCO, 2014 B]. Por lo tanto, la mayor actividad mostrada por los fotocatalizadores mixtos estudiados podría ser parcialmente atribuida a interacciones carbón-fotón que son capaces de propagarse a través del material y generar especies radicalarias oxigenadas cercanas a las moléculas adsorbidas [VELASCO, 2012 A; VELASCO, 2013 B]. En la Figura 4.32, a modo de ejemplo, se muestran los espectros de RPE obtenidos para algunos de los fotocatalizadores mixtos BWO/C de la serie MF (empleando DMPO como atrapador de radicales), que muestran el perfil 1:2:2:1 característico de la formación de DMPO-OH y por tanto de la generación de radicales  $\text{HO}^\cdot$ . También se muestra la intensidad correspondiente a la segunda línea espectral para los distintos fotocatalizadores, que permite una cuantificación de las especies radicalarias formadas.



**Figura 4.32.** Representación de a) los espectros RPE de algunos fotocatalizadores mixtos de la serie MF y b) cuantificación de la intensidad de la señal correspondiente al segundo pico de los aductos DMPO-OH.

De forma similar al papel que desempeña la rodamina B, el aditivo de carbono actuaría como el fotosensibilizador, inyectando electrones al semiconductor, o como aceptor de electrones contribuyendo a mejorar la separación de cargas, debido a la deslocalización de los electrones en las capas grafénicas con densidad de electrones de tipo  $\pi$ . La capacidad de los aditivos de carbono para separar cargas estaría relacionada con sus propiedades estructurales y electrónicas y por lo tanto sería favorable para los fotocatalizadores que incorporan nanotubos CNT, ya que éstos poseen un valor de conductividad eléctrica muy superior al del hidrochar HC o el carbón activado CV, 13, 0,22 y 0,01 S/cm, respectivamente. Sin embargo, esta tendencia no explica la mayor actividad de los fotocatalizadores BWO/HC y BWO/CV en comparación con el BWO/CNT o que la serie SH supere a la serie MF, lo que nos señala que deben considerarse otros factores.

Los bajos rendimientos obtenidos para los fotocatalizadores de la serie MF pueden atribuirse al efecto apantallador de la matriz carbonosa (la Figura 4.13 mostraba como los fotocatalizadores preparados por mezcla física presentan una tonalidad mucho más oscura) incorporada

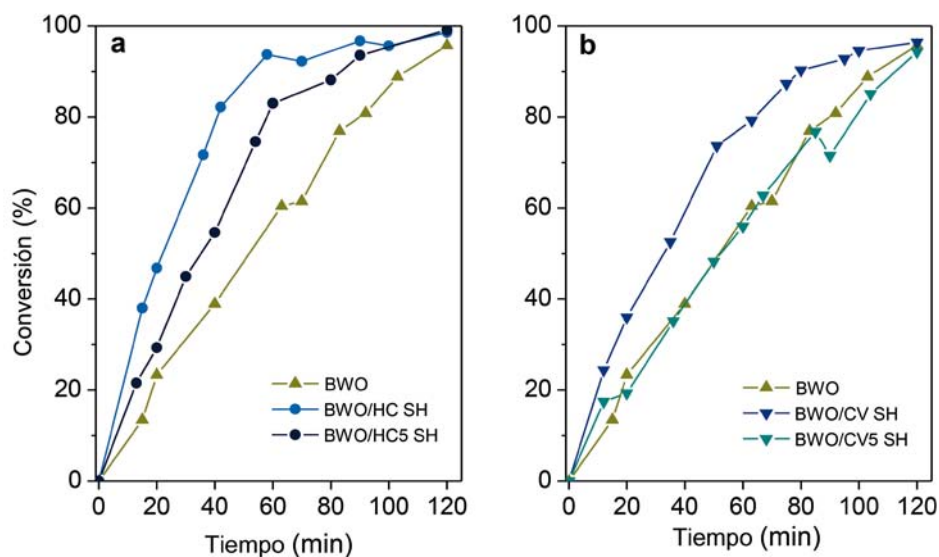
sobre las partículas de semiconductor. Para los catalizadores de la serie SH, las partículas de carbón podrían estar incluidas dentro del semiconductor, reduciendo así el efecto de bloqueo a la vez que se mejora la dispersión y el contacto entre ambos componentes.

##### 4.1.3.6. ESTUDIO DEL CONTENIDO DE CARBONO

Con el objeto de evaluar el efecto de la cantidad de material de carbono añadida al fotocatalizador, se realizaron ensayos de fotodegradación de rodamina B, aumentando el porcentaje en peso de material de carbono empleado en la preparación de los fotocatalizadores mixtos hasta el 5 %.

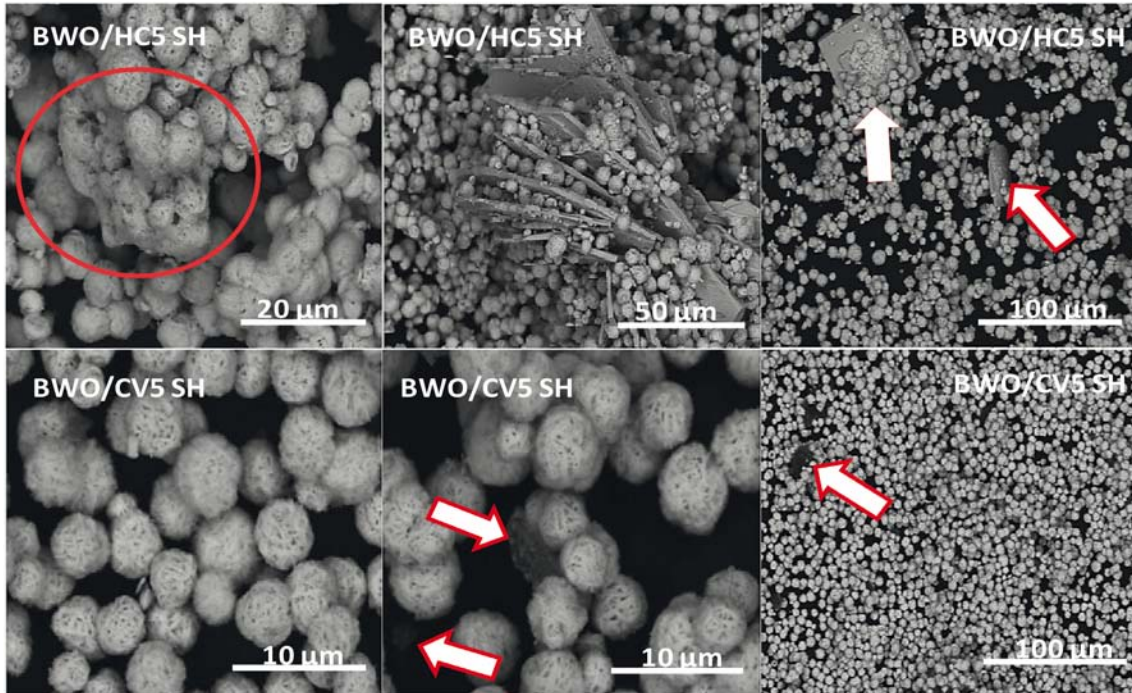
Este estudio se llevo a cabo con los catalizadores BWO/C de naturaleza ácida y que mostraban buenos rendimientos de fotodegradación de rodamina B; es decir, con los fotocatalizadores mixtos preparados a partir del hidrochar (HC) y del carbón activado ácido (CV), incorporando el material de carbono durante la síntesis hidrotermal del semiconductor (serie SH). Los fotocatalizadores preparados de esta forma con un 5 % en peso de aditivo de carbono recibieron la nomenclatura de BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH, en comparación con los preparados con un 2 % de aditivo de carbono (BWO/HC SH y BWO/CV SH).

Como se puede apreciar en la Figura 4.33, al aumentar el porcentaje de material de carbono hasta el 5 %, en ambos casos, se produce un descenso de la conversión obtenida. Este descenso es más acusado para la muestra BWO/CV5 SH, la cual presenta valores de conversión final (tras 2 horas de irradiación) similares a los obtenidos por el BWO. No obstante, aunque las conversiones son similares, se obtienen grandes diferencias en lo que respecta a la cinética de la reacción, hecho que puede relacionarse con las modificaciones en la distribución de la porosidad, tal y como se verá más adelante.



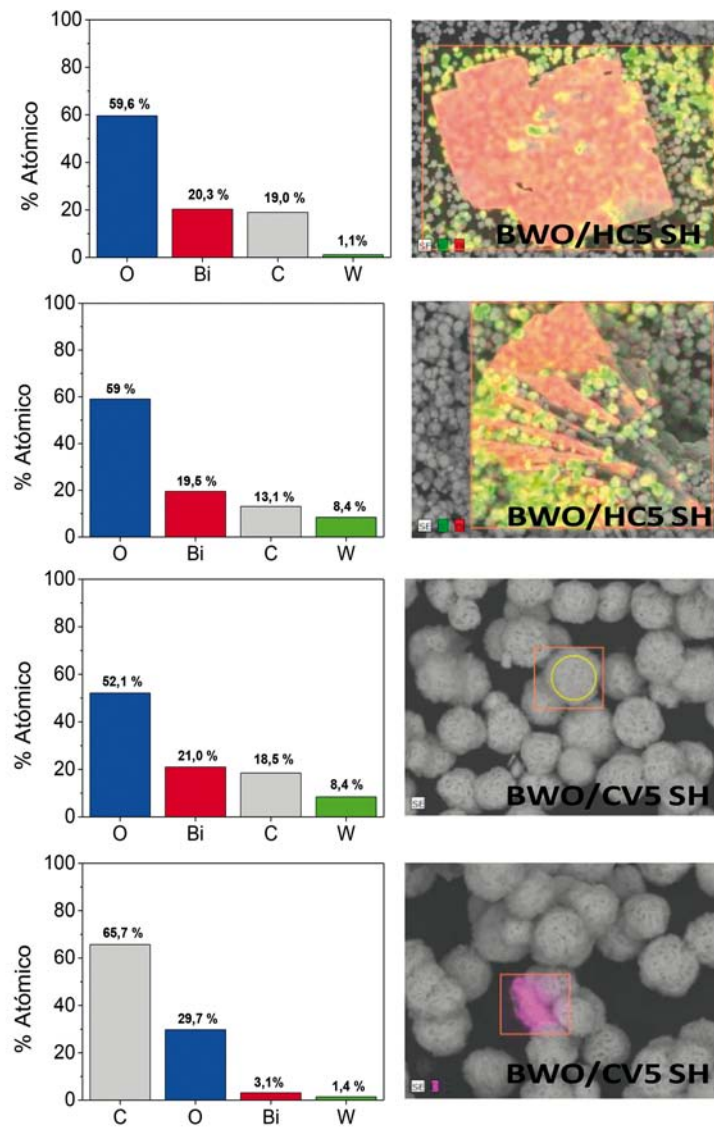
**Figura 4.33.** Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos preparados mediante síntesis hidrotermal con variación del porcentaje de material de carbono añadido a) Hidrochar (HC) y b) Carbón activado ácido (CV).

El hecho de que un contenido más bajo de material de carbono de lugar a la obtención de mejores resultados en la fotodegradación de la rodamina B puede justificarse teniendo en consideración diversos aspectos (texturales y morfológicos). El primero de ellos es, que la adición de un contenido de apenas el 2 % en peso de los materiales de carbono en el proceso de síntesis hidrotermal, no dificulta el autoensamblaje de las láminas de BWO para dar lugar a la formación de las superestructuras tipo flor que se obtienen, tal y como se podía apreciar en las imágenes SEM de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH, expuestos en la Figura 4.9. Sin embargo, un incremento en el contenido de material de carbono da lugar a la aparición de partículas de BWO con morfología diferente -láminas o plaquetas- (Figura 4.34), así como agregados entre las partículas con morfología de tipo flor.



**Figura 4.34.** Imágenes SEM de los fotocatalizadores preparados con un 5 % de aditivo de carbono (muestras BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH). Las flechas indican la presencia partículas de BWO con morfología diferente (láminas, partículas agregadas).

Se pueden apreciar partículas de carbono dispersas entre las partículas de semiconductor; para los catalizadores con un 2 % de aditivo de carbono, éste se detectaba en el interior de las partículas del semiconductor (Figuras 4.9 y 4.10). El análisis por EDX (Figura 4.35) de las láminas (muestra BWO/HC5 SH) mostró que su composición se corresponde con óxido de bismuto con baja presencia de wolframio.



**Figura 4.35.** Mapeo SEM-EDX de los fotocatalizadores preparados con un 5 % de aditivo de carbono (muestras BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH), indicando la dispersión de Bi, W y C en las regiones exploradas.

Esto indica que, al contrario de lo que se observó para la preparación de catalizadores con un 2 % de aditivo de carbono (muestra BWO/HC SH), la presencia del material de carbono altera el ensamblaje de los precursores para formar BWO, favoreciendo la formación de óxidos de bis-



muta en lugar del tungstato. Asimismo, a través de esta técnica también confirmó claramente la presencia de partículas de material de carbono en la superficie de los catalizadores, como se puede apreciar en el caso de la muestra BWO/CV5 SH (Figura 4.35). El cambio de morfología y composición, junto con el aumento de la aglomeración de las partículas del catalizador podrían ser responsables del descenso de actividad fotocatalítica del catalizador para la degradación de RoB [ARAÑA, 2003 A; ARAÑA, 2003 B].

Por otra parte, y considerando los parámetros texturales de los fotocatalizadores BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH (Tabla 4.6 y Figura 4.35), se puede apreciar como el aumento de la cantidad de carbono produce modificaciones en la porosidad de las muestras.

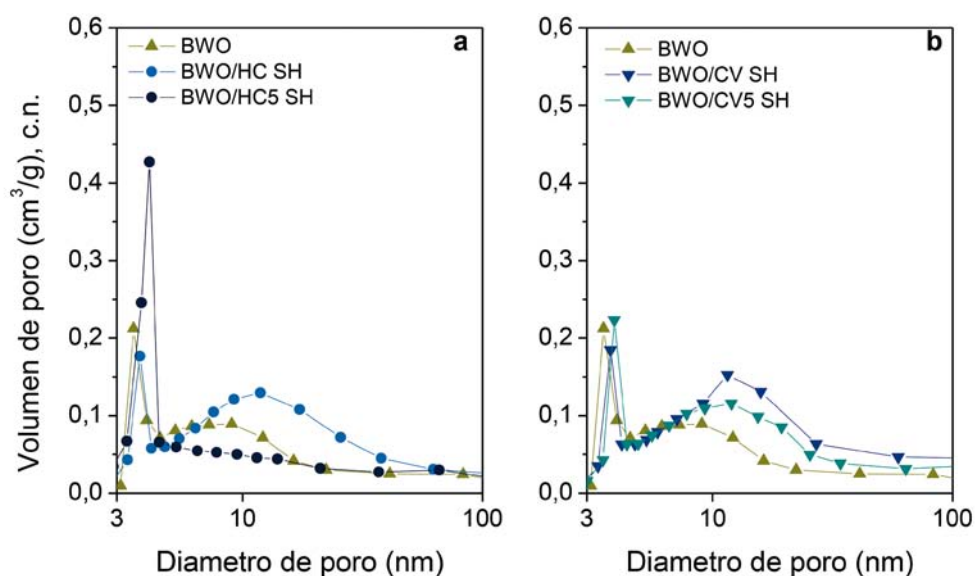
**Tabla 4.6.** Parámetros texturales para los fotocatalizadores BWO/HC5 SH y BWO/CV5 SH, obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Para facilitar la comparación, se muestran también los datos de los catalizadores con un 2 % de aditivo de carbono (muestras BWO/HC SH y BWO/CV SH).

MUESTRA	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}^* \text{ POROS}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICROPOROS}}$ (DR) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ( $\text{CO}_2$ ) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MESOPOROS}}$ (BJH) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
BWO/HC5 SH	53	106	0,088	0,014	0,017	0,074
BWO/HC SH	41	63	0,106	0,013	0,012	0,104
BWO/CV5 SH	46	99	0,106	0,015	0,018	0,097
BWO/CV SH	43	69	0,123	0,014	0,008	0,109

\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

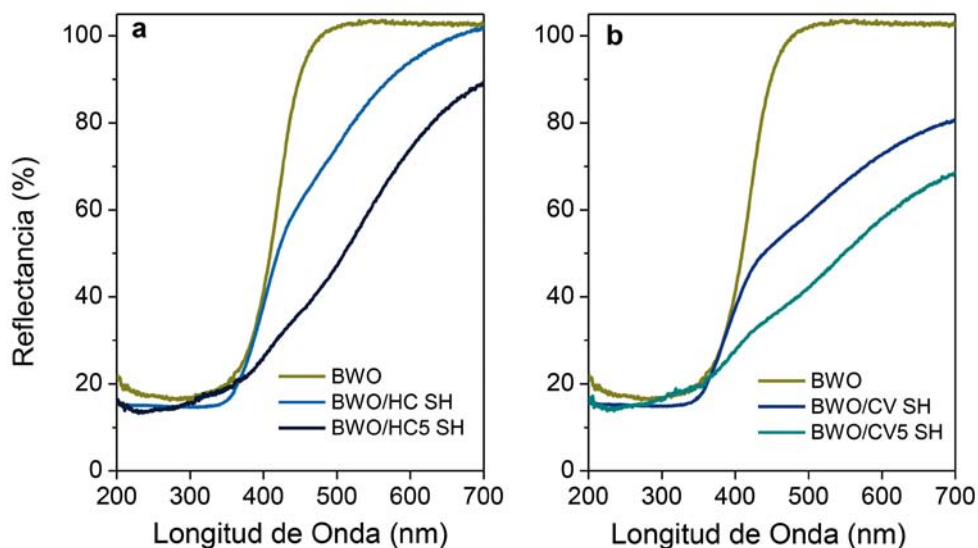
A pesar de que la superficie específica de ambos materiales aumenta ligeramente, hecho atribuible al aumento de la cantidad de material de carbono añadida, el volumen total de poros y el volumen de mesoporos de ambos fotocatalizadores disminuye. La distribución de poros se modifica y se hace más estrecha, siendo dicha modificación más acusada en el caso del fotocatalizador sintetizado con el hidrochar. Puesto que la mesoporosidad del BWO medida por isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  se atribuye a fenómenos de condensación entre los pétalos

de las partículas del semiconductor con morfología de rosa, la disminución de volumen de mesoporos de mayor tamaño se atribuye a los cambios morfológicos anteriormente mencionados (la agregación de las partículas y la presencia de plaquetas). Esta modificación de la distribución de tamaños de poro puede afectar tanto a la actividad fotocatalítica como a la cinética del proceso (más lenta), tal y como puede apreciarse en la Figura 4.33.



**Figura 4.36.** Distribución del tamaño de poro de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH a) BWO/HCSH y BWO/HCS5 y b) BWO/CVSH y BWO/CV5.

El incremento del aditivo de carbono también afecta a las propiedades ópticas de los fotocatalizadores mixtos, induciendo un aumento de la absorción de luz en todo el rango del espectro visible; en consecuencia, se modifica el band gap de los materiales, y se desplaza el eje de absorción hacia valores mayores de longitud de onda, tal y como puede apreciarse en la Figura 4.37. Esta modificación del espectro de absorción también supone un apantallamiento importante de la capacidad de los fotocatalizadores de absorber luz (tal como se observa en la Figura 4.37), que podría ser responsable del descenso de la actividad fotocatalítica. Este efecto es superior al que se observaba para los fotocatalizadores mixtos de la serie MF, y puede atribuirse no solo a la presencia del aditivo de carbono sino también a la presencia de los óxidos de bismuto, que presentarían menor actividad fotocatalítica que el tungstanato.



**Figura 4.37.** Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores  $\text{BWO}/\text{C}$  de la serie SH sintetizados con un 2 y 5 % en peso de a) Hidrochar (HC) y b) Carbón CV.

## 4.2. CATALIZADORES $\text{WO}_3/\text{C}$

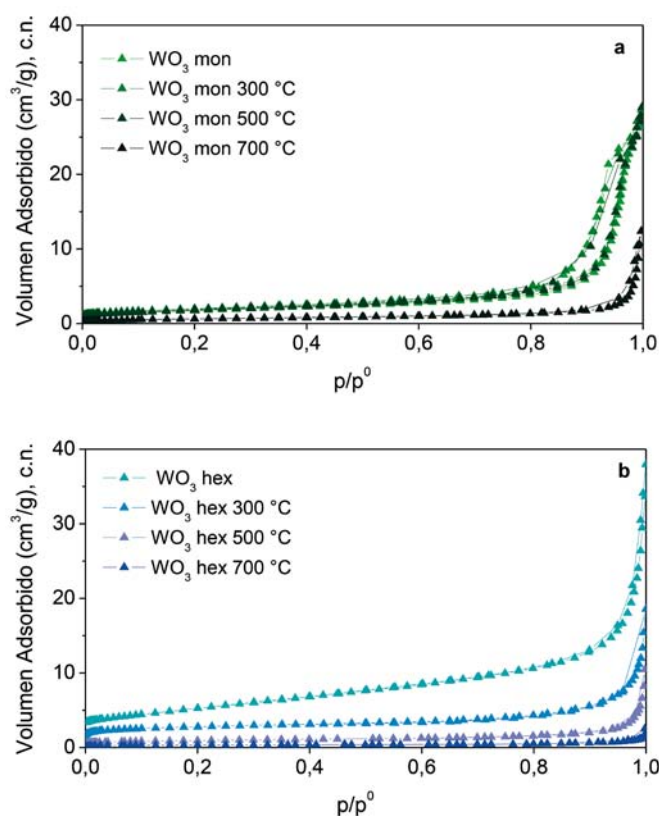
### 4.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La Figura 4.38 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  del  $\text{WO}_3$  mon y del  $\text{WO}_3$  hex, antes y después de su calcinación a varias temperaturas comprendidas entre  $300$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Tal como se aprecia, este semiconductor presenta una isoterma del tipo II según la clasificación de la IUPAC, independientemente de su estructura cristalina (monoclínica o hexagonal). Sin embargo, se observan diferencias significativas en el ciclo de histéresis; la muestra con estructura monoclínica posee un bucle de histéresis marcado tipo H, mientras que la isoterma de la muestra  $\text{WO}_3$  hex es casi completamente reversible (el bucle de histéresis es prácticamente inexistente). Este hecho está relacionado con la morfología tan diferenciada que presentan ambas muestras de  $\text{WO}_3$ , tal como se discutirá más adelante.

Los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se encuentran recogidos en la Tabla 4.7, donde se corrobora el bajo desarrollo textural de los semiconduc-

tores. Así, ambas muestras poseen valores de área superficial equivalente muy bajos, siendo éstos menores que los obtenidos para el BWO (Tabla 4.1). El volumen total de poros de ambos materiales es muy pequeño, con una mayor contribución a presiones relativas por encima de 0,7 en ambos casos. Esto sugiere la presencia de mesoporos, aunque, como se ha discutido en el caso del BWO, el aumento en el volumen de poros a altas presiones relativas también puede estar relacionado con condensación interparticular (como se discutirá más adelante para este semiconductor).

El proceso de calcinación al que se han sometido las muestras presenta efectos diferentes según la muestra estudiada. Mientras que para el  $\text{WO}_3$  mon, la calcinación a 300 y 500 °C no modifica la porosidad de la muestra de manera significativa, para el  $\text{WO}_3$  hex la calcinación provoca un descenso de la porosidad bastante considerable a 300 °C, que termina de consolidarse a 500 y 700 °C.



**Figura 4.38.** Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C del a)  $\text{WO}_3$  mon y b)  $\text{WO}_3$  hex calcinados a 300, 500 y 700 °C.

**Tabla 4.7.** Parámetros texturales para el WO<sub>3</sub> calcinado a varias temperaturas, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.

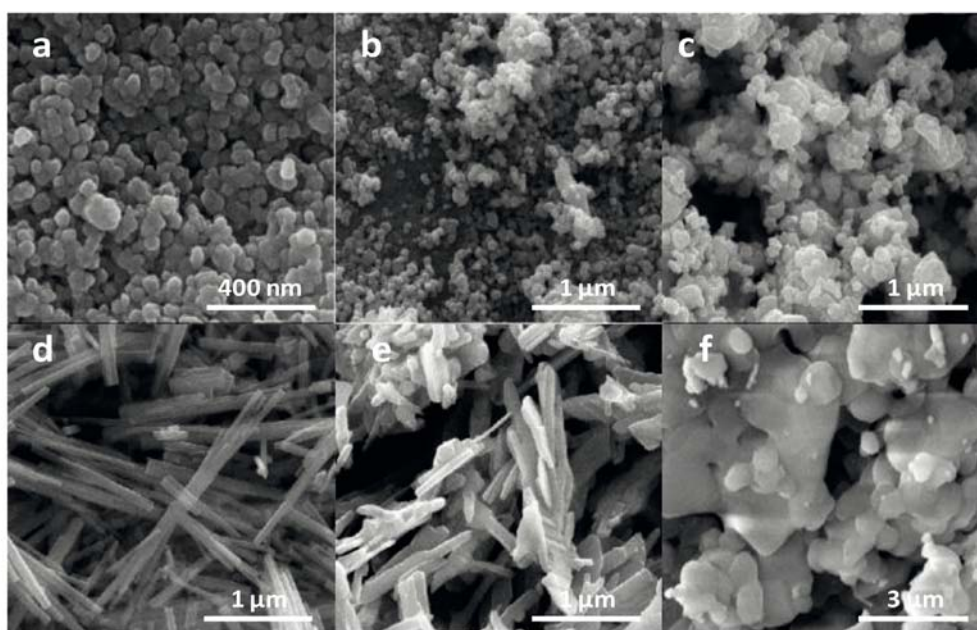
MUESTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> * POROS (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (DR) (cm <sup>3</sup> /g)
WO <sub>3</sub> mon	6	117	0,038	0,002
WO <sub>3</sub> mon 300	7	110	0,041	0,003
WO <sub>3</sub> mon 500	7	70	0,040	0,002
WO <sub>3</sub> mon 700	2	64	0,012	0,001
WO <sub>3</sub> hex	19	82	0,041	0,006
WO <sub>3</sub> hex 300	10	505	0,016	0,004
WO <sub>3</sub> hex 500	3	415	0,009	0,000
WO <sub>3</sub> hex 700	1	145	0,002	0,000

\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

Este descenso en el volumen de poros se asocia al progresivo cambio morfológico que van sufriendo las partículas del WO<sub>3</sub> hex durante la calcinación hasta alcanzar los 500 °C, momento tras el cual, se produce una sinterización de las partículas que pierden la forma de aguja, y forman aglomerados sin morfología definida, tal y como se puede ver en las imágenes SEM representadas en la Figura 4.39. En cambio, para la muestra WO<sub>3</sub> mon, el descenso en la porosidad debido a cambios morfológicos, se aprecia al aumentar la temperatura de calcinación a 700 °C ya que es a dicha temperatura cuando se observa la sinterización y aglomeración de las partículas del semiconductor, reduciéndose así su superficie específica.

La Figura 4.40 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/material de carbono (WO<sub>3</sub>/C), obtenidos tanto para la serie MF como para la SH, estando sus correspondientes parámetros texturales recogidos en la Tabla 4.8. Tal y como se observa por los resultados obtenidos y al igual que ocurría en el caso del BWO, los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C, presentan todos isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de tipo IIb, dando cuenta

del escaso desarrollo poroso que presentan estos materiales. A pesar de la porosidad elevada de algunos de los materiales de carbono empleados como aditivos (anexo II), este hecho es esperable, habida cuenta del bajo porcentaje de aditivo de carbono empleado para la preparación de los mismos, (ca. 2 % p/p).



**Figura 4.39.** Imágenes SEM del a)  $\text{WO}_3$  mon, b)  $\text{WO}_3$  mon 500 °C, c)  $\text{WO}_3$  mon 700 °C, d)  $\text{WO}_3$  hex, e)  $\text{WO}_3$  hex 500 °C y f)  $\text{WO}_3$  hex 700 °C.

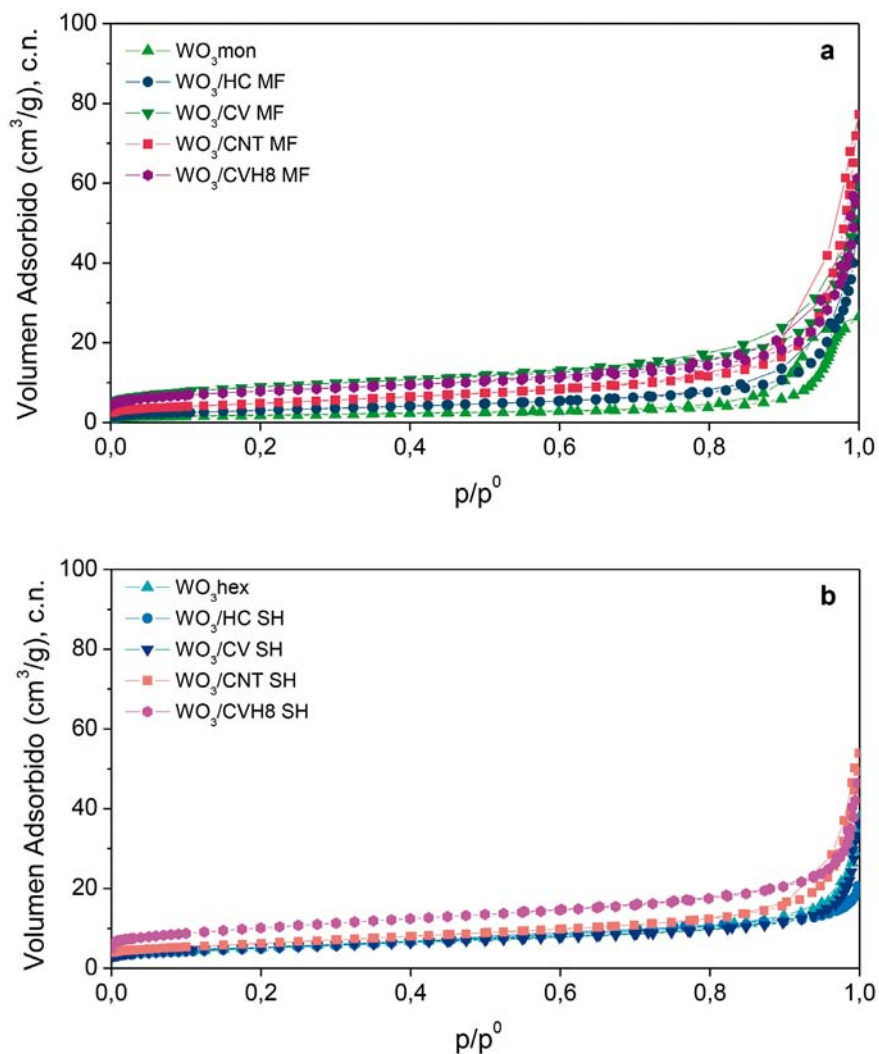
No obstante, la incorporación de materiales de carbono al semiconductor modifica ligeramente la porosidad de los fotocatalizadores de la serie MF, aumentando tanto las áreas superficiales como los volúmenes de poro. El aumento en el volumen total de poros es más destacado en los catalizadores preparados con los aditivos CV y CVH8, ambos con elevado desarrollo poroso.

**Tabla 4.8.** Parámetros texturales de los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C obtenidos a partir de las isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C.

MUESTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> * POROS (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (DR) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESOPOROS</sub> (BJH) (cm <sup>3</sup> /g)
WO <sub>3</sub> mon	6	117	0,058	0,002	0,004	0,036
WO <sub>3</sub> /HC MF	12	45	0,056	0,003	0,005	0,036
WO <sub>3</sub> /CV MF	32	149	0,072	0,011	0,007	0,038
WO <sub>3</sub> /CNT MF	18	66	0,094	0,006	0,005	0,044
WO <sub>3</sub> /CVH8 MF	28	174	0,076	0,010	0,010	0,067
WO <sub>3</sub> hex	19	82	0,021	0,006	0,004	0,019
WO <sub>3</sub> /HC SH	18	76	0,026	0,006	0,010	0,018
WO <sub>3</sub> /CV SH	19	145	0,038	0,006	0,008	0,017
WO <sub>3</sub> /CNT SH	23	120	0,063	0,007	0,008	0,028
WO <sub>3</sub> /CVH8 SH	37	146	0,056	0,012	0,012	0,019

\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

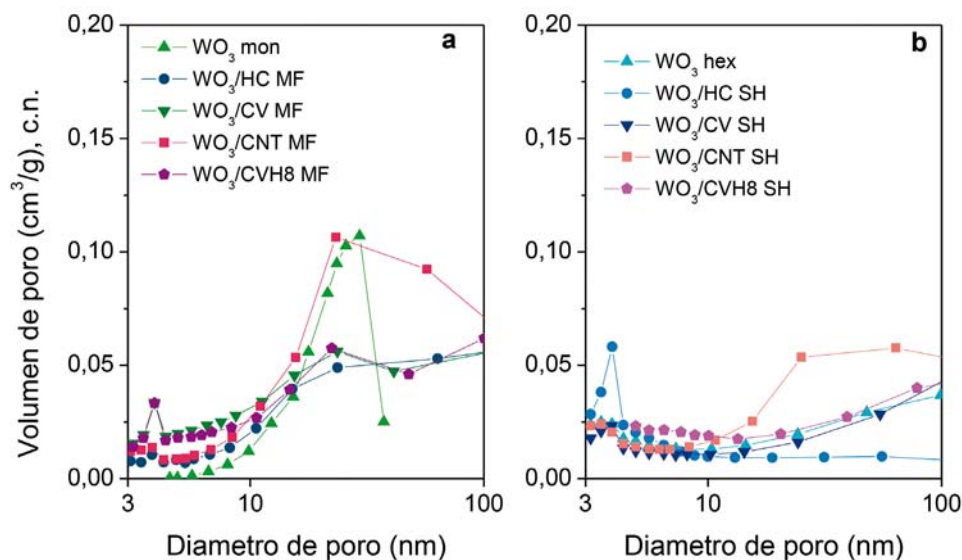
En el caso de los fotocatalizadores obtenidos mediante síntesis hidrotérmica, el efecto de la incorporación de los aditivos de carbono en la porosidad es menos notable, si bien el mayor aumento en el área se observa para los catalizadores preparados con nanotubos de carbono y el carbón activado CVH8. Este hecho indica que la incorporación de partículas del material de carbono en el interior de la estructura laminar de octaedros WO<sub>6</sub> (ver discusión acerca de morfología más adelante) no afecta a la estructura porosa del semiconductor, como ocurría en el caso de los catalizadores BWO/C.



**Figura 4.40.** Isotherma de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de los catalizadores  $WO_3/C$  sintetizados por a) Mezcla física (serie MF) y b) síntesis hidrotérmica (serie SH).

Asimismo, la incorporación de los aditivos de carbono da lugar a una ligera variación en la distribución de tamaños de poro de ambos semiconductores. En la Figura 4.41 se puede observar el ensanchamiento de la distribución de tamaños de poro por encima de 10 nm, fundamentalmente en las muestras preparadas con nanotubos de carbono.





**Figura 4.41.** Distribución de tamaño de poro, obtenida tras la aplicación del método BJH a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C preparados por a) Mezcla física y b) Síntesis Hidrotermal.

## 4.2.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

### 4.2.2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

Idealmente el WO<sub>3</sub> posee una estructura cristalina cúbica tipo perovskita (tipo ReO<sub>3</sub>), con los átomos de W en el centro de octaedros regulares WO<sub>6</sub>, y los átomos de oxígeno en las esquinas, tal y como se encuentra representado en la Figura 4.42a. Sin embargo, este tipo de estructura raramente se observa experimentalmente, y la simetría que presenta el WO<sub>3</sub> es más baja, debido a la presencia de distorsiones: la inclinación de los octaedros WO<sub>6</sub> o el desplazamiento de los átomos de W del centro de los mismos. Son precisamente estas distorsiones las que dan lugar a la formación de distintas fases, obteniéndose en su lugar y dependiendo de la temperatura, hasta cinco estructuras cristalográficas distintas: monoclinica ε-WO<sub>3</sub> (T<sup>a</sup><-43 °C), triclinica δ-WO<sub>3</sub> (-43 °C-17 °C), monoclinica γ-WO<sub>3</sub> (17 °C-330 °C), ortorrómbica β-WO<sub>3</sub> (330 °C-740 °C) y tetragonal α-WO<sub>3</sub> (T<sup>a</sup>>740 °C) [WOODWARD, 1995; VOGT, 1999; LIU, 2012].

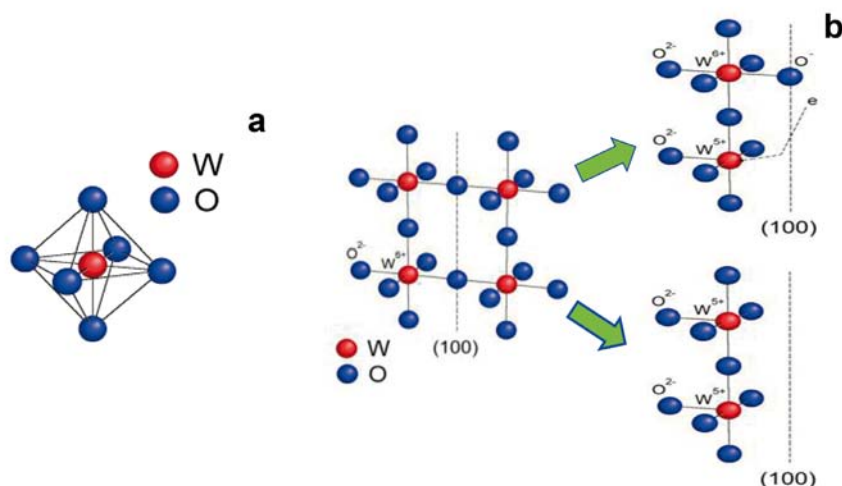
A temperatura ambiente la estructura más estable es la monoclinica  $\gamma$ - $\text{WO}_3$ ; sin embargo, en la literatura también se recoge la estabilidad a dicha temperatura de una fase hexagonal [RAMANA, 2006; WANG, 2014], la cual puede transformarse en la fase monoclinica al someterla a temperaturas superiores a 500 °C.

Por otro lado, el  $\text{WO}_3$  es un óxido no estequiométrico ( $\text{WO}_{3-x}$ ) que presenta defectos estructurales debido a la presencia de vacantes de átomos de oxígeno en las posiciones normales que ocuparían en la red, dando lugar a la aparición de cortes en los planos cristalográficos. Dichas vacantes de oxígeno incrementan la densidad electrónica en los cationes metálicos adyacentes, modificando las propiedades ópticas y electrónicas del material debido a la formación de estados donadores de carga, situados ligeramente por debajo del borde de la banda de conducción del óxido metálico, y originando propiedades semiconductoras.

Por otra parte, las roturas de los planos cristalográficos pueden dar lugar a dos situaciones diferentes (representadas en la Figura 4.42b) en la superficie del  $\text{WO}_3$ , que van a influir en algunas de las propiedades del  $\text{WO}_3$  y por lo tanto en el proceso fotocatalítico:

i.) La mitad de los átomos de tungsteno permanecen en un estado de valencia  $\text{W}^{6+}$  y están conectados con iones oxigenados terminales, cediendo uno de sus electrones a átomos  $\text{W}$  cercanos, los cuales se reducen transformándose en  $\text{W}^{5+}$ .

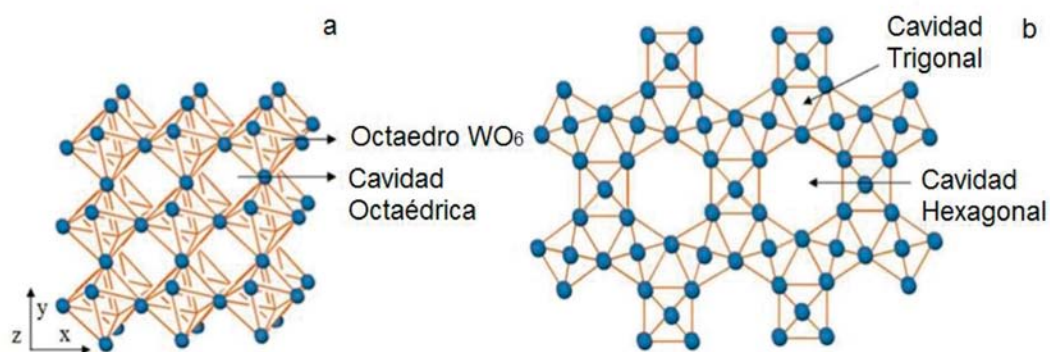
ii.) Todos los átomos de tungsteno de la superficie cambian su estado de oxidación a  $\text{W}^{5+}$ , dando lugar a una capa terminal de tipo  $\text{W}^{5+}\text{O}_2$ .



**Figura 4.42.** Representación de a) unidad octaédrica  $\text{WO}_3$  que conforma la estructura cristalina y b) posibles estados en los que puede encontrarse la superficie del  $\text{WO}_3$  [Adaptación KUZMIN, 1998].

La presencia de átomos de tungsteno con un estado de oxidación menor ( $\text{W}^{5+}$  e incluso  $\text{W}^{4+}$ ), va a dar lugar a la existencia de transiciones electrónicas entre dichos estados y el estado  $\text{W}^{6+}$ , las cuales van a modificar las propiedades ópticas del material y ser una de las causas que provocan el fotocromismo que presenta este material.

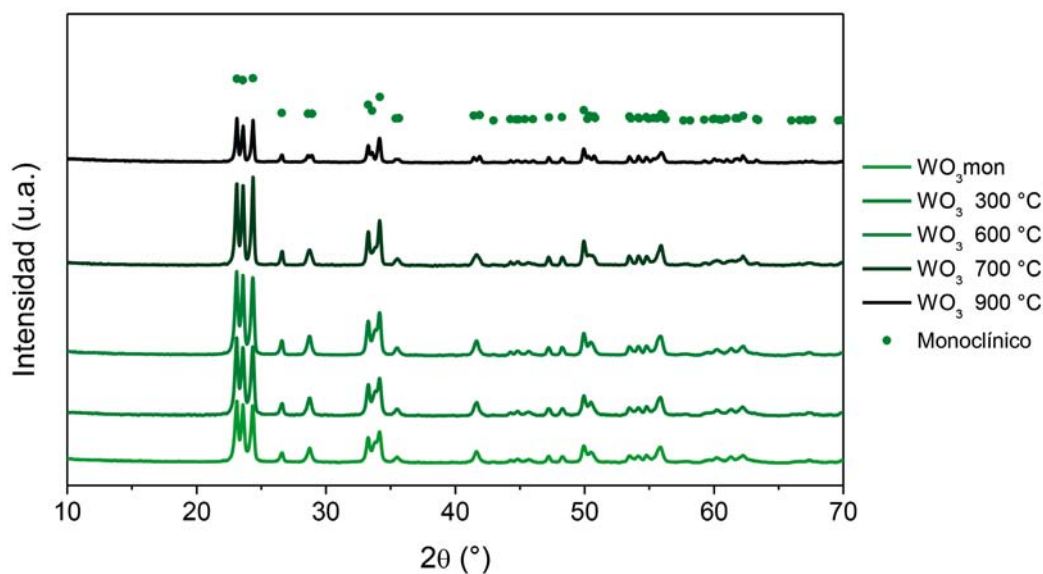
En la figura 4.43 se muestran representadas tanto las estructuras monoclinica y hexagonal del  $\text{WO}_3$ , observándose como la primera da lugar a la generación de huecos octaédricos a lo largo de la estructura, mientras que la hexagonal presenta canales hexagonales. La existencia de estos canales hexagonales permite el alojamiento de iones con carga positiva estabilizadores de la carga. Estos iones pueden provocar una variación de la composición del óxido, dando lugar a la generación de los denominados “Bronces de Tungsteno” ( $\text{M}_n\text{WO}_3$ ). Asimismo, los canales hexagonales podrían contribuir a aumentar la proporción de átomos de tungsteno con menor estado de oxidación presentes en el compuesto, al servir como conducto para facilitar una mayor transmisión de los electrones a través de la estructura cristalina. Ambos hechos deben considerarse y pueden contribuir a entender algunas de las diferencias observadas entre las propiedades de los materiales empleados en este estudio, tal y como se discutirá más adelante.



**Figura 4.43.** Representación en el plano  $xy$  de las estructuras cristalinas a) monoclinica y b) hexagonal del  $WO_3$  [Adaptación de ADHIKARI, 2015]

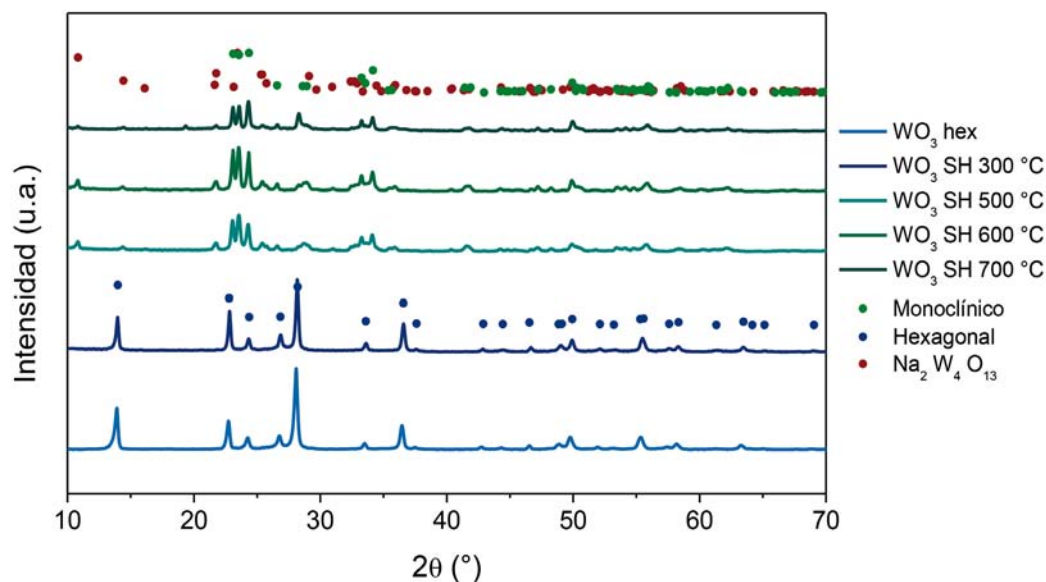
El difractograma correspondiente al  $WO_3$  de origen comercial empleado puede ser asociado a la estructura monoclinica (JCPDS 01-083-0950), con picos destacables a  $2\theta$ : 23,1, 23,6, 24,4, 26,6, 28,6, 29, 33,3, 33,6, 34,2, 41,4, 41,8, 50,23 y 56,07 atribuibles a los planos (002), (020), (200), (120), (-112), (-121)(112), (022), (-202), (202)(220), (-222), (222), (140)(400), (232) (-322) y (241)(402) respectivamente; y un tamaño de cristal de 25,95 nm.

El estudio de la evolución de la estructura cristalina de este material con el aumento de la temperatura de calcinación se muestra en la Figura 4.44, donde se puede observar como el incremento de temperatura provoca un aumento de la cristalinidad del material. Este parámetro se refleja en la mayor intensidad y el estrechamiento de los picos obtenidos en el difractograma de rayos X, sin que se observe una modificación de la estructura cristalina, hasta que la temperatura supera los 700 °C. En dicho momento, se produce un descenso significativo de la intensidad de los picos presentes, así como el desdoblamiento de alguno de ellos, obteniéndose el paso hacia una estructura tetragonal.



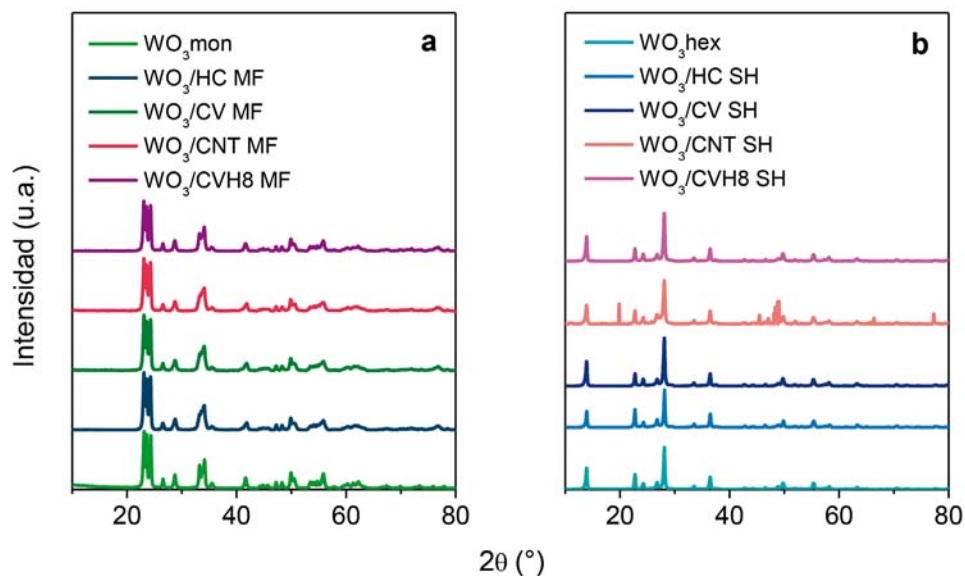
**Figura 4.44.** Difractograma de rayos X del WO<sub>3</sub> con estructura monoclinica antes y después de la calcinación a temperaturas entre 300-900 °C. Los símbolos representan la asignación del patrón a la estructura monoclinica.

Por otra parte, el WO<sub>3</sub> sintetizado mediante el proceso hidrotérmal presenta un difractograma que puede asociarse a una estructura hexagonal (JCPDS 01-075-2187), con picos destacables a 2θ: 14, 22,8, 28,2, 36,6, 49,95, 55,32 y 55,36, atribuibles a los planos (100), (001), (200), (201), (220), (202) y (112) respectivamente. La evolución de este material con el proceso de calcinación (Figura 4.45) muestra la modificación de la fase cristalina a temperaturas superiores a 500 °C, obteniéndose una estructura monoclinica. También se observan picos correspondientes a otra fase cristalina, Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.



**Figura 4.45.** Difractograma de rayos X del WO<sub>3</sub> hex antes y después de la calcinación a temperaturas entre 300-700 °C. Los símbolos muestran la asignación del patrón a las estructuras monoclínica, hexagonal y a la fase Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.

Al igual que ocurría con el BWO, la incorporación de los aditivos de carbono (Figura 4.46) no provoca modificaciones de la estructura cristalina del WO<sub>3</sub> en ninguno de los casos, presentando todos los fotocatalizadores mixtos la misma estructura cristalina observada en el semiconductor, con independencia del procedimiento de síntesis (mezcla física o hidrotermal). Tampoco se observan los picos característicos a 2θ de 25 y 45° correspondientes a la difracción de los planos (002) y (101) de los materiales de carbono, lo cual se puede atribuir a la baja carga utilizada.

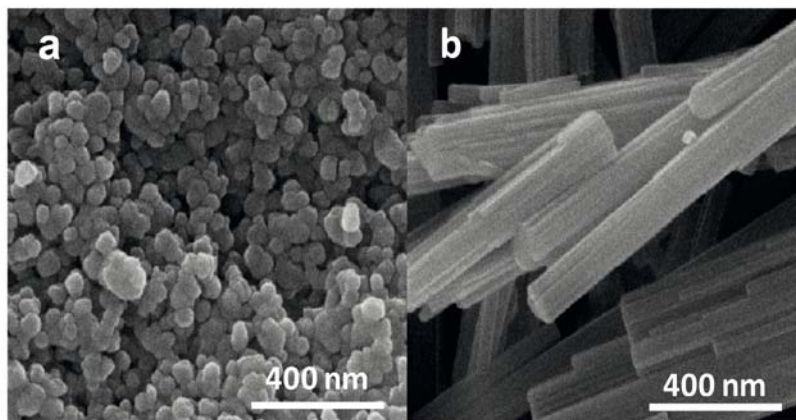


**Figura 4.46.** Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C sintetizados mediante a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotermal (serie SH).

#### 4.2.2.2. MORFOLOGÍA

Para el WO<sub>3</sub> la literatura recoge morfologías diversas según el método de síntesis empleado [LI, 2003; LEE, 2003; GU, 2005; ZHAO, 2008, ZHOU, 2008]. En nuestro estudio, los óxidos de tungsteno utilizados poseen distinto origen (comercial y otro sintetizado mediante un proceso hidrotermal), por lo que además de su diferente estructura cristalina, presentan morfología distinta. Tal y como se observa en la Figura 4.47, el WO<sub>3</sub> de origen comercial consiste en nanopartículas ovaladas de tamaños comprendidos entre los 30-100 nm, dando lugar a la formación de agregados de mayor tamaño. La formación de agregados es un factor importante a tener en cuenta en procesos fotocatalíticos, puesto que la buena dispersión del material en el medio de reacción permite una mayor exposición de la superficie del semiconductor a la radiación emitida por la lámpara, aumentando de este modo la conversión.

Por su parte, las partículas del WO<sub>3</sub> obtenido mediante síntesis hidrotermal presentan morfología en forma de agujas/nanofibras, de longitud variable comprendida entre 1-3 μm y unos 80 nm de grosor.

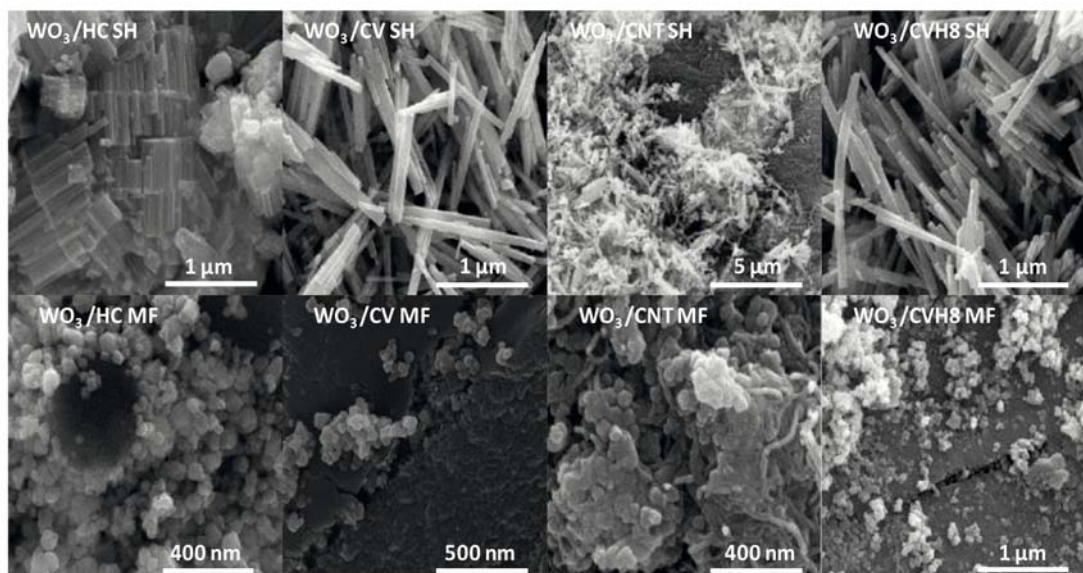


**Figura 4.47.** Imágenes SEM del  $\text{WO}_3$  de estructura a) mon y b) hexagonal.

Tal como se comentó anteriormente, el tamaño de partícula del semiconductor puede relacionarse con sus propiedades texturales. Así, en el caso del  $\text{WO}_3$  mon, el ciclo de histéresis observado en las isothermas de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ °C}$  puede asociarse a la condensación del gas entre las partículas del semiconductor de tamaño nanométrico, en lugar de a la presencia de mesoporosidad propiamente dicha en la muestra. Por el contrario, en el  $\text{WO}_3$  hex no se observaba este fenómeno, probablemente debido a la menor tendencia de las partículas en forma de aguja para formar agregados de tamaño nanométrico.

Las fotografías SEM de los fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$  estudiados se encuentran recogidas en la Figura 4.48; en algunas de las imágenes se observa la presencia de los materiales de carbono dispersos entre las partículas del semiconductor, siendo este efecto más visible en los fotocatalizadores de la serie preparada mediante mezcla física (muestras  $\text{WO}_3/\text{HC}$  MF y  $\text{WO}_3/\text{CNT}$  MF).



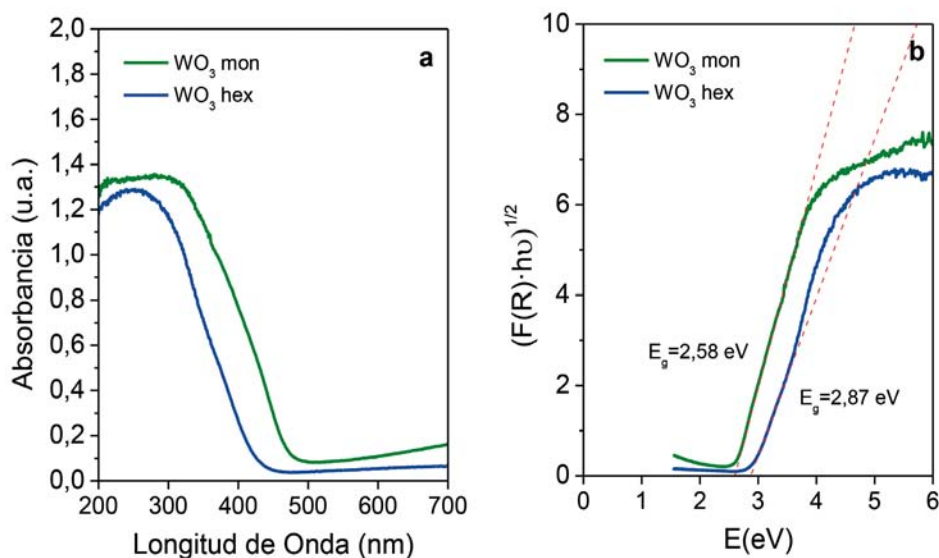


**Figura 4.48.** Imágenes SEM de los fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$ .

#### 4.2.2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

El espectro de absorción UV-Vis del  $\text{WO}_3$  para ambas estructuras cristalinas se muestra en la Figura 4.49; en ella se puede ver el borde de absorción alrededor de 470 nm, debido a las transiciones que tienen lugar entre la banda de valencia, dominada por los orbitales  $\text{O}2p$ , y la banda de conducción, determinada principalmente por los orbitales  $\text{W}5d$ , dando lugar a una  $E_g$  de 2,6 eV, que está en consonancia con los valores recogidos en la literatura [KOPP, 1977; BULLET, 1983; SVENSSON, 1984; COTTON, 1988; HJELM, 1996; IRIE, 2008; NOSAKA, 2011; KUMAR, 2015]. Este valor de  $E_g$  se incrementa en el caso del  $\text{WO}_3$  hex, hasta alcanzar los 2,87 eV, además de observarse una modificación del borde de absorción, el cual se desplaza hasta los 430 nm, hacia la región ultravioleta.

Las diferencias en las propiedades ópticas de ambos semiconductores se corresponden con la variación de color que presentan ambos, tal y como podía observarse en la Figura 3.1; el  $\text{WO}_3$  mon posee una tonalidad verdosa-amarillenta, mientras que el  $\text{WO}_3$  hex muestra un tono blanquecino ligeramente azulado.



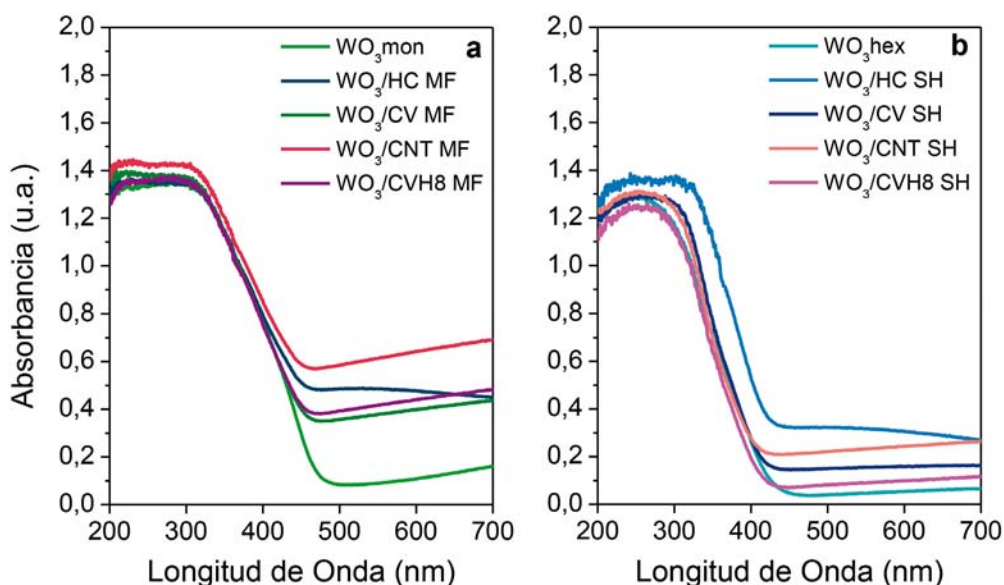
**Figura 4.49.** Representación de a) los espectros de absorción del  $\text{WO}_3$  mon y  $\text{WO}_3$  hex y b) del ajuste de la representación de Kubelka-Munk del espectro experimental de ambos materiales.

Este cambio de tonalidad en el semiconductor puede relacionarse con la presencia de átomos de tungsteno con distintos estados de oxidación ( $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{W}^{5+}$  y  $\text{W}^{4+}$ ) y las transiciones electrónicas entre ellos, responsables de la coloración azul, tal y como se indicó anteriormente. Así pues, la estructura hexagonal favorece el aumento de la concentración de átomos de tungsteno con menor estado de oxidación, lo que da lugar a un aumento en la tonalidad azulada del compuesto.

La presencia de una mayor densidad de átomos de tungsteno con bajo estado de oxidación en el material da lugar a la aparición de niveles discretos de energía que modifican el band gap del semiconductor [SZILÁGYI, 2012], provocando una pequeña disminución en la absorción de luz de la muestra  $\text{WO}_3$  hex en longitudes de onda de la región visible del espectro, con respecto al  $\text{WO}_3$  mon.

Por su parte, la incorporación de aditivos de carbono, tal y como se observa en la Figura 4.50 no afecta de forma significativa a las propiedades ópticas del  $\text{WO}_3$ , independientemente de la fase empleada. Al adicionar los distintos materiales de carbono a la fase monoclinica del  $\text{WO}_3$ ,

se obtienen espectros de absorción con perfiles similares, que mantienen el borde de absorción alrededor de los 470 nm. Sólo en el caso del WO<sub>3</sub>/CNT MF se observa un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del borde de absorción, de aproximadamente unos 20 nm; este hecho podría estar relacionado con un mejor contacto de los componentes del fotocatalizador mixto, de forma que se produzca una mejora en la absorción de fotones de más baja energía.



**Figura 4.50.** Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C preparados por (a) Mezcla física y (b) Síntesis hidrotérmal.

En el caso de la incorporación de los aditivos de carbono a la fase hexagonal del WO<sub>3</sub>, también se obtienen espectros de absorción con perfiles similares a los del semiconductor, con el borde de absorción en torno a los 430 nm. Las excepciones en este caso son las muestras WO<sub>3</sub>/HC SH y WO<sub>3</sub>/CVH8 SH, en las cuales se observa un pequeño desplazamiento en la posición del borde de absorción (ca. 438 y 420 nm, respectivamente). En la Tabla 4.9, se exponen los valores de E<sub>g</sub> calculados para los semiconductores preparados.

**Tabla 4.9.** Valores de  $E_g$  obtenidos para el  $WO_3$  mon, el  $WO_3$  hex y los fotocatalizadores mixtos.

MUESTRA	$E_g$ (eV)	MUESTRA	$E_g$ (eV)
$WO_3$ mon	2,58	$WO_3$ hex	2,87
$WO_3$ /HC MF	2,47	$WO_3$ HC SH	2,83
$WO_3$ /CV MF	2,56	$WO_3$ /CV SH	2,91
$WO_3$ /CNT MF	2,37	$WO_3$ /CNT SH	2,88
$WO_3$ /CVH8 MF	2,55	$WO_3$ CVH8 SH	2,95

Un aspecto en el que coinciden todos los fotocatalizadores mixtos  $WO_3/C$  sintetizados, al igual que ocurría con los fotocatalizadores BWO/C, es que independientemente del proceso de síntesis o del aditivo empleado, para todos ellos se observa un aumento en la absorción de luz a lo largo de todo el rango del espectro visible, en la región comprendida entre 500-800 nm; este hecho se atribuye a la capacidad de absorción de luz de los materiales de carbono per se, debido a su coloración, así como a la presencia de grupos funcionales fotoactivos en aquellos materiales de carbono que poseen una elevada funcionalización.

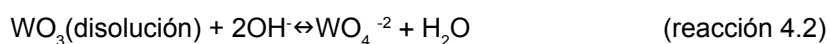
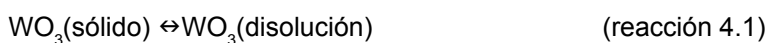
#### 4.2.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

Puesto que los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo en disolución acuosa, se estudiaron las propiedades ácido-base de los catalizadores en este medio, mediante medidas de pH superficial y evaluación de las curvas de protonación. La acidez/basicidad superficial de este tipo de semiconductores está relacionada en gran medida con el estado de oxidación y la coordinación de los átomos de tungsteno y de oxígeno (la electronegatividad del sistema), así como con la presencia de iones para compensar la carga [TANAKA, 1967]. En el caso del  $WO_3$  con estructura monoclinica, la mitad de los átomos de tungsteno se encuentran enlazados a átomos de grupos oxigenados superficiales, mientras que la otra mitad se encuentran insaturados, dando lugar a enlaces tipo W=O terminales, tal y como se explicó con anterioridad. En esta situación, los cationes  $W^{6+}$ ,

dan lugar a la existencia de sitios ácidos de Lewis, que marcan el carácter ácido del material. Por deformación de la estructura, los cationes ácidos W<sup>6+</sup> insaturados podrían localizarse también en aristas o esquinas de la estructura, hecho que daría lugar a la formación de un segundo tipo diferente de centros ácidos de Lewis, aumentando aún más el carácter ácido del óxido de tungsteno. Asimismo, en la superficie del WO<sub>3</sub> también se pueden encontrar grupos del tipo W-OH, que actúan como sitios ácidos de Brönsted y que contribuyen al carácter ácido del material.

Los valores de pH<sub>PZC</sub> recogidos en la Tabla 4.10 muestran que todos los fotocatalizadores estudiados presentan cierto carácter ácido, con valores de pH comprendidos entre 4-6. Los catalizadores de la serie MF son ligeramente más ácidos que los de la serie SH, contrariamente a lo que ocurría en el caso de los catalizadores BWO/C. En este caso, este comportamiento se asocia a que los fotocatalizadores de la serie SH presentan estructura cristalina hexagonal, en la que la presencia de cationes W<sup>5+</sup> y W<sup>4+</sup> es más abundante, presentando los mismos menor acidez que los cationes W<sup>6+</sup>.

La acidez/basicidad superficial de los fotocatalizadores se evaluó también mediante la determinación de las curvas de protonación en disolución representadas en la Figura 4.51. La presencia de centros ácidos (Lewis y Brönsted) en el óxido de tungsteno está relacionada con el descenso de la curva de protonación a pH por encima de 6. En medio alcalino (pH por encima de 8), la valoración no se puede llevar a cabo puesto que comienza a observarse la disolución parcial del material de acuerdo con las reacciones:



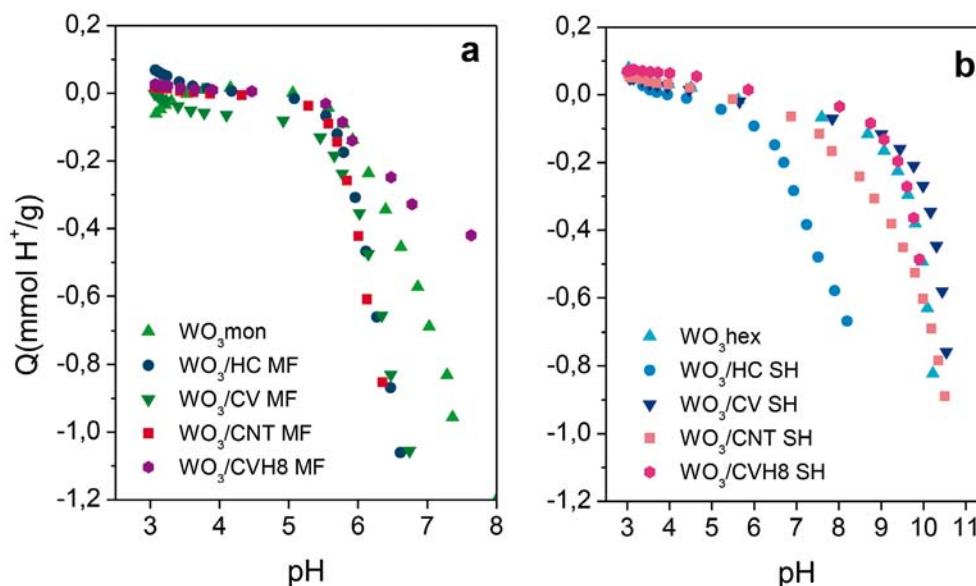
Por otro lado, este comportamiento no se observó en el semiconductor con estructura hexagonal, lo que apunta a una mayor estabilidad de este material en medio alcalino, pues este equilibrio está gobernado por la velocidad de la reacción (mucho más lenta para WO<sub>3</sub> hex). La incorporación del aditivo de carbono apenas modifica el comportamiento de las curvas de protonación del semiconductor, si bien se observa un mayor aumento de la acidez en los catalizadores que incorporan un material de carbono de naturaleza ácida (muestra HC y CV). Del mismo modo,

la serie SH presenta un menor carácter ácido que la serie MF, lo que concuerda con las diferencias observadas en el semiconductor debido a sus respectivas estructuras cristalinas.

**Tabla 4.10.** pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del  $\text{WO}_3$  con estructura cristalina monoclínica y hexagonal, y de los fotocatalizadores  $\text{WO}_3/\text{C}$  obtenidos por mezcla física y síntesis hidrotermal.

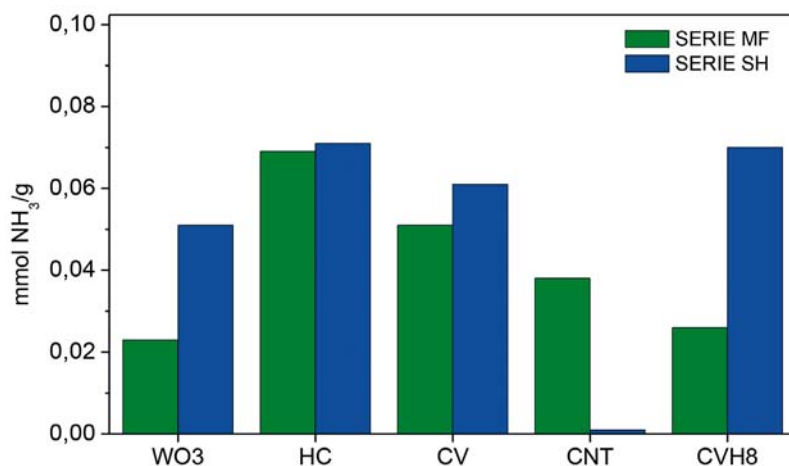
MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	MUESTRA	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
$\text{WO}_3$ mon	4,3	$\text{WO}_3$ hex	5,2	--	--
$\text{WO}_3/\text{HC}$ MF	4,2	$\text{WO}_3/\text{HC}$ SH	4,7	HC	4,3
$\text{WO}_3/\text{CV}$ MF	4,0	$\text{WO}_3/\text{CV}$ SH	5,3	CV	3,6
$\text{WO}_3/\text{CNT}$ MF	4,7	$\text{WO}_3/\text{CNT}$ SH	5,1	CNT	8,6
$\text{WO}_3/\text{CVH8}$ MF	4,6	$\text{WO}_3/\text{CVH8}$ SH	5,4	CVH8	6,3

La naturaleza ácida de los fotocatalizadores de ambas series también se pone de manifiesto en los valores obtenidos durante las medidas de quimisorción de  $\text{NH}_3$  que se recogen en la Figura 4.52. El  $\text{NH}_3$  es susceptible de reaccionar con los centros ácidos (Lewis y Brönsted) presentes en los materiales [DUFFY, 1994; GALLARDO, 1997] dando lugar a la formación de enlaces tipo  $\text{W}-\text{ONH}^{4+}$  por reacción con los centros  $\text{W}-\text{OH}$ , y compuestos de coordinación con los centros Lewis. [BASILA, 1967; SATSUMA, 1988; SOHN, 2003]. De esta manera, se puede realizar una cuantificación de la acidez superficial del catalizador evaluando la cantidad total de amoníaco adsorbido (fisisorbido y quimisorbido).



**Figura 4.51.** Curvas de protonación de los semiconductores y fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$  de las series a) MF y b) SH.

Los resultados de la figura 4.52 ponen de manifiesto un mayor carácter ácido de los fotocatalizadores de la serie SH, incluso en el semiconductor sin aditivo de carbono, con la única excepción del  $\text{WO}_3/\text{CNT SH}$ , para el que la adsorción de amoníaco es prácticamente nula. Si bien estos datos contrastan con los obtenidos mediante la valoración potenciométrica, es necesario recordar que se llevan a cabo en medios de reacción diferentes (fase gaseosa y medio acuoso, respectivamente). Por otro lado, es interesante destacar que tras las medidas de quimisorción de amoníaco se observó un cambio de coloración de los semiconductores, adoptando la coloración azul debida a las transiciones electrónicas entre átomos de tungsteno con menor estado de oxidación.



**Figura 4.52.** Cantidad de NH<sub>3</sub> quimisorbido por los distintos fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C.

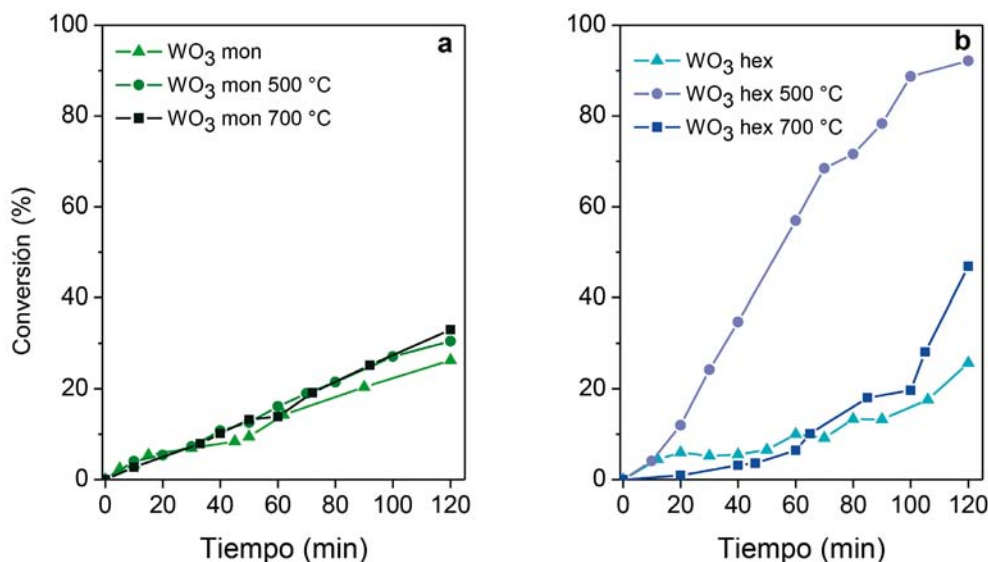
#### 4.2.3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN DE RODAMINA B

A continuación se exponen los resultados obtenidos en la optimización de los parámetros de operación para el empleo del WO<sub>3</sub> como fotocatalizador en la degradación de rodamina B en disolución, referentes a la influencia de la temperatura de calcinación, carga de catalizador, etc. La optimización de estos parámetros de operación se ha realizado empleando el WO<sub>3</sub> mon como fotocatalizador. Posteriormente se han aplicado estas condiciones a los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C de la serie MF y SH.

##### 4.2.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

El estudio de la influencia de la temperatura de calcinación del WO<sub>3</sub> en la fotodegradación de rodamina B se realizó empleando una concentración inicial de contaminante de 10 mg/dm<sup>3</sup> y una carga de catalizador de 0,5 g/dm<sup>3</sup> (siendo estas las mismas condiciones empleadas en el caso del BWO). Los resultados obtenidos para el semiconductor WO<sub>3</sub> en ambas estructuras cristalinas (monoclínica y hexagonal) se muestran en la Figura 4.53.





**Figura 4.53.** Efecto de la temperatura de calcinación en la evolución de la conversión de RoB con el tiempo en ensayos fotocatalíticos empleando luz solar y WO<sub>3</sub> a) monoclínico y b) hexagonal.

En el caso del WO<sub>3</sub> mon se puede observar como el proceso de calcinación apenas influye en los valores de conversión de rodamina B obtenidos tras dos horas de irradiación, ya que los perfiles cinéticos obtenidos son muy similares entre sí. Llama la atención este comportamiento puesto que si bien la temperatura de calcinación no afecta de manera significativa a la porosidad ni a la morfología del semiconductor hasta temperaturas superiores a los 700 °C, sí se observaba un aumento en la cristalinidad, tal y como se discutió en el apartado 4.2.2.1. Puesto que las conversiones obtenidas con el material calcinado no fueron muy diferentes a las obtenidas con el WO<sub>3</sub> mon original, se decidió optar por la utilización de éste para los ensayos fotocatalíticos ulteriores.

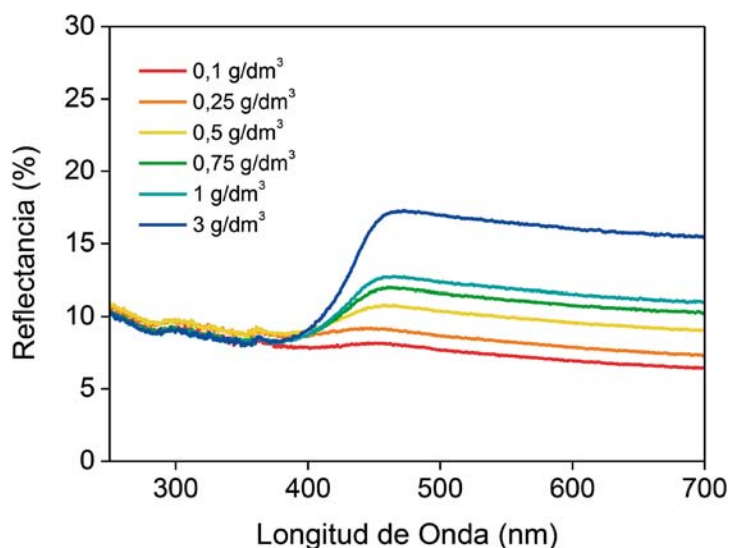
En el caso del WO<sub>3</sub> hex, al aumentar la temperatura de calcinación se observaron cambios acusados en la conversión de rodamina B, con un aumento de la conversión tras la calcinación a 500 °C, que no se mantiene para el semiconductor calcinado a 700 °C, siendo su conversión similar a la del material de partida no calcinado. Esto se atribuye a los cambios drásticos observados tanto en la porosidad del semiconductor como en la morfología de las partículas y la estructura cristalina, discutidos con anterioridad.

El aumento en la conversión tras la calcinación a 500 °C se puede atribuir a la transición de la fase cristalina observada en el material, obteniéndose una estructura monoclinica, la cual presenta en mayor proporción cationes  $W^{6+}$ , de mayor carácter ácido, que favorecerían la adsorción de rodamina B y por lo tanto mejorarían el proceso fotocatalítico. Este aumento del carácter ácido podría deberse a la interacción de los átomos  $W^{5+}$  en la superficie del semiconductor con la atmósfera oxidante presente, dando lugar a la obtención de grupos  $W^{6+}$ -OH de mayor carácter ácido. A partir de 500 °C se produce la aparición de una nueva fase,  $Na_2W_4O_{13}$ , así como una mayor aglomeración de las partículas, lo que afecta negativamente a la fotoactividad de este semiconductor.

A pesar de la mejora sustancial de la conversión de rodamina B en el  $WO_3$  hex calcinado a 500 °C, en el caso de los catalizadores  $WO_3/C$  se optó por emplear el material no calcinado puesto que durante la calcinación a esta temperatura, se producirían cambios importantes en los materiales de carbono empleados como aditivos, los cuales son muy susceptibles de oxidarse en atmósfera de aire a altas temperaturas. Por dicho motivo, se decidió no proceder a la calcinación de los fotocatalizadores mixtos de la serie SH.

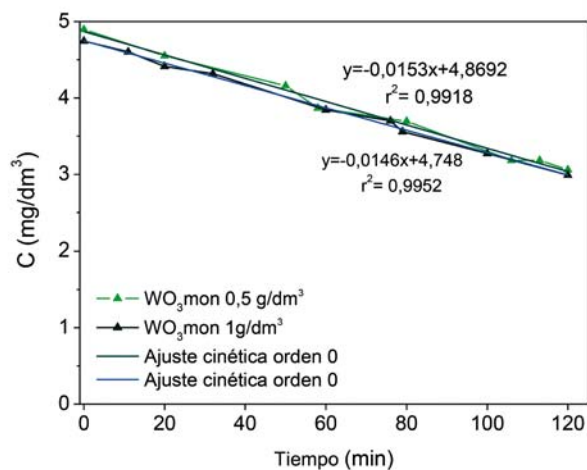
#### 4.2.3.2. ESTUDIO DE LA CARGA DE CATALIZADOR

Al igual que se hizo en el caso del BWO, para analizar la relación entre la dispersión de luz y la concentración de catalizador empleada se realizaron medidas de reflectancia difusa del sólido en suspensión; los espectros correspondientes obtenidos a distintas cargas de catalizador se muestran en la Figura 4.54.



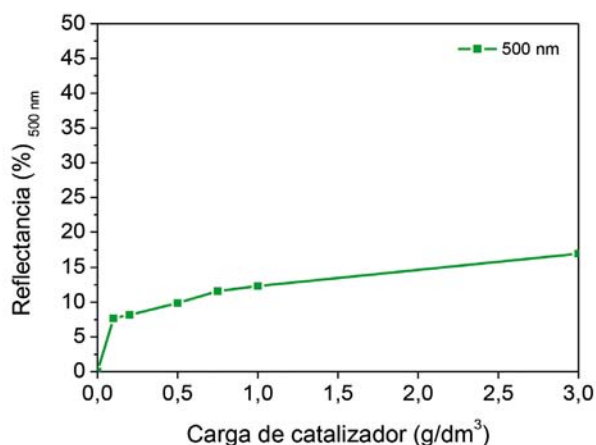
**Figura 4.54.** Espectros de reflectancia difusa de soluciones con cargas de WO<sub>3</sub> mon, comprendidas en un rango entre 0,1 y 3 g/dm<sup>3</sup>.

Para valorar el fenómeno de dispersión, se seleccionó una longitud de onda en la cual no absorbe el catalizador; en este caso 500 nm, puesto que el WO<sub>3</sub> no absorbe radiación a  $\lambda > 450$  nm. Así, representando la reflectancia a dicha longitud de onda frente a la carga de catalizador (Figura 4.55), se observa cómo a partir de 0,5 g/dm<sup>3</sup> de carga, la reflectancia de la suspensión se estabiliza gradualmente, con pequeñas variaciones para valores entre 0,5-1 g/dm<sup>3</sup>. Además, la reflectancia de las suspensiones en estas condiciones es de aproximadamente el 10 %, lo que implica una pérdida de luz no muy elevada por efecto de las partículas de catalizador en suspensión. Para evaluar la diferencia efectiva entre algunos de estos valores, se realizaron los correspondientes ensayos de degradación de rodamina B de 5 mg/dm<sup>3</sup> y cargas de catalizador de 0,5 y 1 g/dm<sup>3</sup> (Figura 4.56).



**Figura 4.55.** Variación de la reflectancia proporcionada por suspensiones de  $\text{WO}_3$  monoclinico de cargas comprendidas entre los 0,1 y 3  $\text{g/dm}^3$  a  $\lambda$ : 500 nm

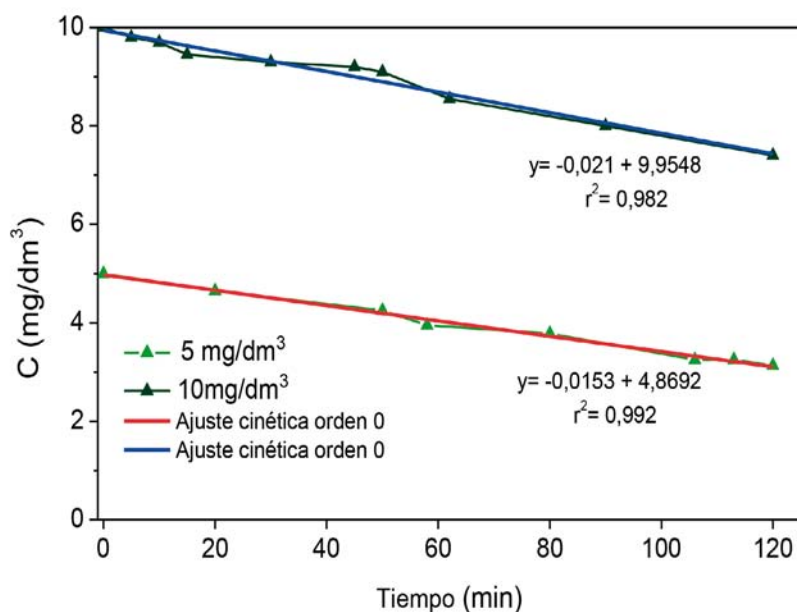
Los perfiles de conversión fotocatalítica de la Figura 4.56 para ambas cargas muestran como el incremento de la carga de catalizador de 0,5 a 1  $\text{g/dm}^3$  no conlleva una mejora del proceso fotocatalítico puesto que ambos presentan una cinética de reacción de orden cero muy similar, con unas constantes de reacción de 0,0153 y 0,0146  $\text{mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$ , respectivamente. A la vista de estos resultados, se decidió trabajar con cargas de 0,5  $\text{g/dm}^3$  de catalizador, con objeto de obtener un mejor aprovechamiento fotónico de la irradiación empleada, y minimizar la cantidad de catalizador usada.



**Figura 4.56.** Cinética de conversión foto catalítica de RoB con  $\text{WO}_3$  monoclinico para cargas de 0,5 y 1  $\text{g/dm}^3$  de catalizador.

## 4.2.3.3. ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE CONTAMINANTE

En la Figura 4.57 se representa la cinética de degradación fotocatalítica de rodamina B para el semiconductor WO<sub>3</sub> con estructura monoclinica, para dos concentraciones iniciales diferentes y cargas de catalizador de 5 y 10 mg/dm<sup>3</sup>. Ambos perfiles de degradación son muy similares, y siguen un modelo de cinética de degradación de orden cero, con coeficientes de regresión  $r^2$  de 0,992 y 0,982 para las concentraciones iniciales de 5 y 10 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente. Las velocidades de degradación ( $r$ ) calculadas según el modelo de Langmuir-Hinshelwood para cada uno de los procesos son 0,0153 y 0,021 mg/dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente, pudiéndose comprobar que la velocidad de degradación es muy similar en ambos casos, tal como apuntaba la similitud en el perfil de las cinéticas. A la vista de estos resultados, los estudios de degradación fotocatalítica con los diversos catalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C se llevaron a cabo para una concentración inicial 5 mg/dm<sup>3</sup>, por ser la más próxima a las concentraciones de rodamina B permitidas en efluentes por la legislación de diversos países [BISEN, 2015].



**Figura 4.57.** Evolución del perfil de fotodegradación para concentraciones iniciales de rodamina B de 5 mg/dm<sup>3</sup> y 10 mg/dm<sup>3</sup>, empleando como catalizador WO<sub>3</sub> con una carga de 0,5 g/dm<sup>3</sup>.

#### 4.2.3.4. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

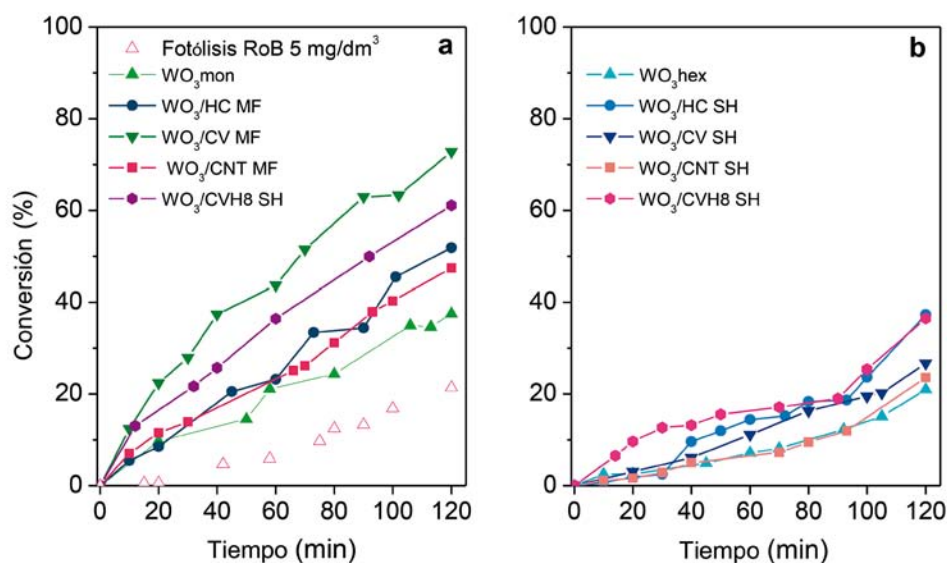
La Figura 4.58 y la Tabla 4.11 presentan los resultados de fotoactividad mostrados por diversas estructuras cristalinas de  $\text{WO}_3$  -obtenidas mediante diferentes procesos de síntesis- empleando radiación solar simulada, así como el efecto de la adición de diversos aditivos de carbono sobre las mismas.

En el caso del  $\text{WO}_3$  destaca claramente como la estructura hexagonal ( $\text{WO}_3$  hex) da lugar a la obtención de peores resultados fotocatalíticos, mostrando unos valores de mineralización de rodamina B, similares a los obtenidos mediante la fotólisis de la disolución. Este hecho, muestra la pobre función fotocatalítica de esta estructura, que como ya se ha comentado presenta peores propiedades ópticas en lo que se refiere a la absorción de luz en el rango del espectro visible que el  $\text{WO}_3$  mon, debido a la presencia de una mayor cantidad de átomos de tungsteno en estados de oxidación  $\text{W}^{5+}$  y  $\text{W}^{4+}$ , que originan una modificación del band gap. Además, la presencia de estos átomos de tungsteno, incrementan la basicidad del material, disminuyendo las interacciones favorables para la adsorción de rodamina B y potencian un aumento de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco, lo que disminuye mucho la contribución de la reacción fotocatalítica al proceso de fotodegradación, y hace que la degradación obtenida sea debida prácticamente debida sólo al proceso fotolítico, tal y como muestran los resultados. El  $\text{WO}_3$  mon por su parte, presenta una respuesta fotocatalítica mejor, con un porcentaje de mineralización superior al alcanzado tanto por el proceso fotolítico como por el  $\text{WO}_3$  hex, viéndose este hecho reflejado también, en los diversos fotocatalizadores mixtos sintetizados a partir de ambas estructuras.

Para los fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$ , sintetizados con ambas estructuras, se obtienen conversiones de rodamina B superiores a las logradas por los semiconductores en solitario. Sin embargo, el efecto de los aditivos de carbono es mucho más acusado en el caso de la serie MF, obteniéndose conversiones de rodamina B muy superiores en los catalizadores  $\text{WO}_3/\text{C}$  que para el semiconductor  $\text{WO}_3$  mon en solitario, siendo la muestra  $\text{WO}_3/\text{CV}$  MF la que mejores prestaciones ofrece.

Al igual que ocurría en el caso del BWO, se aprecia una correlación clara entre el comportamiento fotocatalítico mostrado y la química superficial de los catalizadores, con mayores conversiones en los catalizadores de carácter ácido, como consecuencia de las

interacciones favorables entre las moléculas de rodamina B adsorbidas y la superficie del catalizador -mejorando la degradación del compuesto por la vía del proceso de fotosensibilización, como resultado de una inyección más eficiente de electrones desde la rodamina B a la superficie del fotocatalizador-. Así, las muestras WO<sub>3</sub>/CV MF y WO<sub>3</sub>/HC MF, que presentan mayor acidez superficial, dan lugar también las conversiones más elevadas de rodamina B. La diferencia entre las conversiones en ambas muestras se puede atribuir a la diferente naturaleza del material de carbono empleado como aditivo. Si bien ambos poseen un marcado carácter ácido, el carbón activado CV presenta mayor porosidad que la muestra HC, lo que favorece la degradación de la rodamina B a través del incremento de la transferencia de masa del contaminante en medio acuoso, hacia la superficie del catalizador.



**Figura 4.58.** Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C preparados mediante a) Mezcla física y fotólisis, y b) Síntesis hidrotermal.

La influencia de la porosidad del material de carbono empleado como aditivo, también queda patente a la hora de analizar el rendimiento del fotocatalizador WO<sub>3</sub>/CVH8 MF, el cual presenta valores de conversión de rodamina B ligeramente superiores a los mostrados por el WO<sub>3</sub>/HC MF, a pesar de presentar un carácter básico. En el caso de la muestra WO<sub>3</sub>/CNT MF, también de naturaleza básica (originando, por tanto, interacciones débiles

entre la rodamina B y la superficie del catalizador), se obtiene una mayor conversión de rodamina B que para el semiconductor sin aditivo. Esto se debe por un lado a la porosidad de los nanotubos de carbono, y por otra, a la alta movilidad electrónica en este tipo de materiales, que actúan como aceptores de electrones y contribuyen a mejorar la separación de los portadores de carga; es decir, evitando la recombinación de los excitones generados al irradiar el semiconductor.

**Tabla 4.11.** Variación del contenido en carbono orgánico total (COT) y grado de mineralización obtenidos por los fotocatalizadores mixtos  $WO_3/C$  tras dos horas de irradiación.

MUESTRAS	COT inicial (mg C/L)	COT final (mg C/L)	Mineralización(%) (1-COT final/COT inicial)
Fotólisis	3,5	2,7	21
$WO_3$ mon	3,5	2,2	38
$WO_3/HC$ MF	3,4	1,7	51
$WO_3/CV$ MF	3,7	1,0	72
$WO_3/CNT$ MF	4,1	2,2	47
$WO_3/CVH8$ MF	4,2	1,6	61
$WO_3$ hex	3,8	3,0	21
$WO_3/HC$ SH	3,2	2,0	37
$WO_3/CV$ SH	3,8	2,8	27
$WO_3/CNT$ SH	3,8	2,9	24
$WO_3/CVH8$ SH	4,5	2,9	37

En la serie SH, si bien se obtiene una mejora en la conversión de rodamina B para los fotocatalizadores  $WO_3/C$ , ésta es, muy poco notable en comparación con la serie MF. De hecho, en el caso de la muestra  $WO_3/CNT$  SH se obtiene un comportamiento catalítico similar al del semiconductor  $WO_3$  hex, con valores de conversión muy parecidos a los que se alcanzan con la fotólisis directa de la rodamina B. Este hecho se relaciona tanto con la

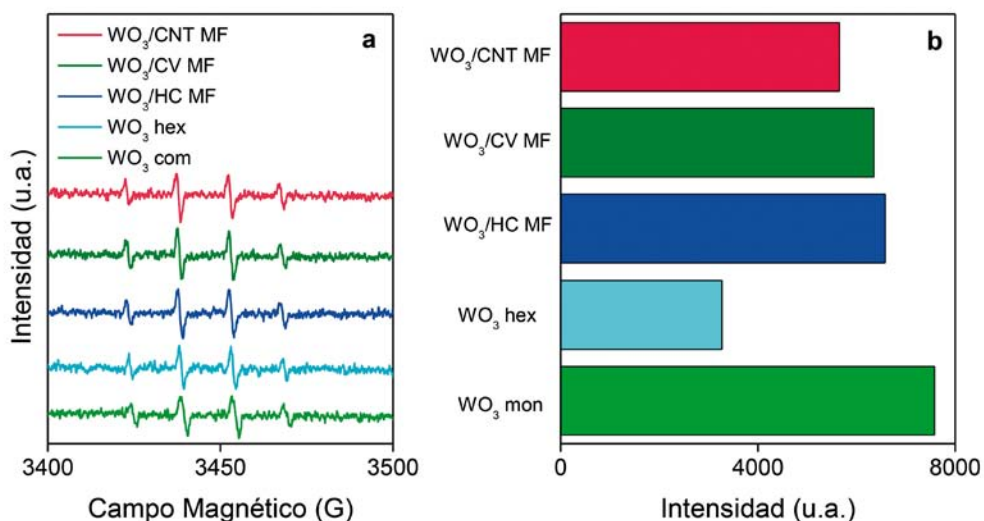


diferente estructura cristalina del WO<sub>3</sub> (hexagonal vs monoclínica), como con la acidez/basicidad de estos catalizadores.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura hexagonal del WO<sub>3</sub> presenta una mayor cantidad de átomos de tungsteno en estados de oxidación W<sup>5+</sup> y W<sup>4+</sup> que la estructura monoclínica, lo que da lugar a la modificación del band gap de este material, disminuyendo su capacidad para absorber luz en la región visible del espectro electromagnético. De igual modo, la serie de catalizadores SH posee un carácter ligeramente más básico que la serie MF, lo que merma las interacciones con la rodamina B.

Por otro lado, se ha determinado la capacidad de los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/C para formar radicales oxigenados en medio acuoso, mediante espectroscopia de espín electrónico (RPE) empleando DMPO como atrapador de espín. La Figura 4.59 muestra los espectros RPE obtenidos para algunos de los fotocatalizadores estudiados a modo de ejemplo; todos ellos muestran el perfil 1:2:2:1 característico de la formación de DMPO-OH y por tanto de la generación de radicales hidroxilo.

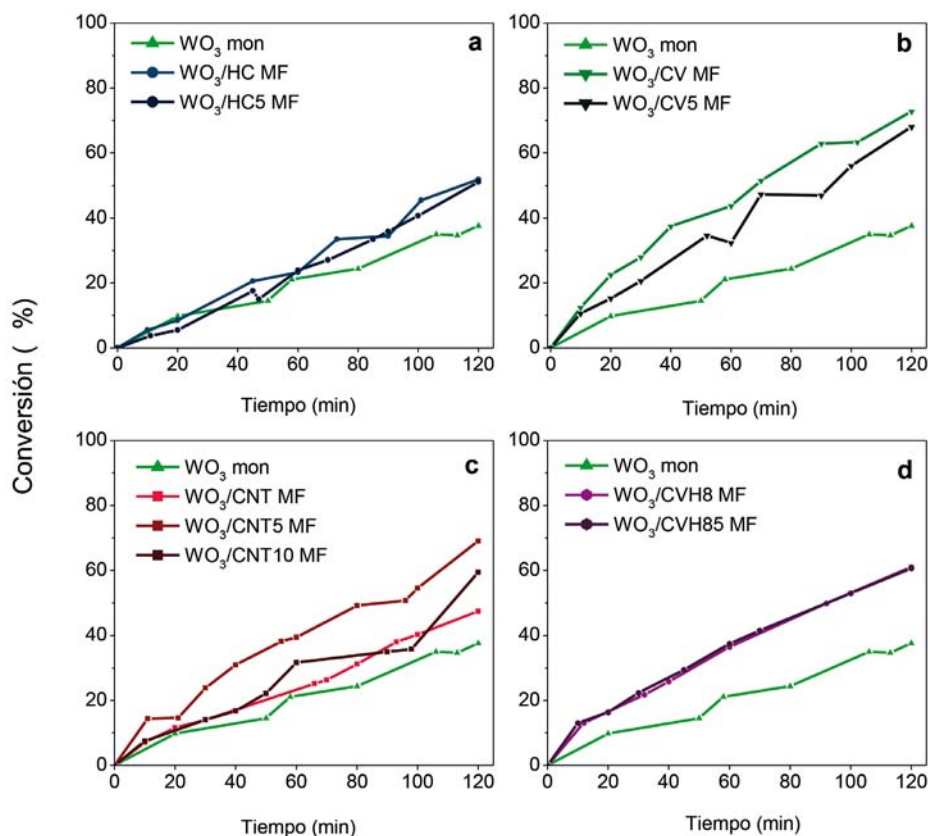
La integración de la intensidad de la señal correspondiente al segundo pico de los perfiles permite realizar una cuantificación de la cantidad de radicales generados, a modo comparativo para los catalizadores (Figura 4.59b). Como se puede observar, se generan menos radicales en el semiconductor con estructura hexagonal que monoclínica; por otro lado, la incorporación del aditivo de carbono apenas modifica la capacidad del WO<sub>3</sub> para generar radicales, pues se obtienen intensidades de la señal parecidas.



**Figura 4.59.** Representación de a) los espectros RPE de algunos fotocatalizadores mixtos de la serie MF y del WO<sub>3</sub> hexagonal y b) intensidad de la señal del segundo pico de los espectros.

#### 4.2.3.5. ESTUDIO DEL CONTENIDO EN CARBONO

Con el objetivo de evaluar el efecto sobre el proceso fotocatalítico de la cantidad de material de carbono añadida en los fotocatalizadores, se realizaron ensayos de fotodegradación de rodamina B, aumentando el porcentaje en peso del material de carbono empleado hasta el 5 %. Este estudio se llevó a cabo únicamente con los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C que presentaron mejores prestaciones en la degradación de rodamina B; es decir, las muestras de la serie MF con la siguiente nomenclatura: WO<sub>3</sub>/HC5 MF, WO<sub>3</sub>/CV5 MF, WO<sub>3</sub>/CNT5 MF y WO<sub>3</sub>/CVH85 MF. Debido a los resultados satisfactorios obtenidos con la muestra que incorpora nanotubos de carbono, el porcentaje en peso se incrementó hasta el 10 % (muestra WO<sub>3</sub>/CNT10 MF). Como se puede apreciar en la Figura 4.60, para las muestras WO<sub>3</sub>/HC5 MF y WO<sub>3</sub>/CVH85 MF, el rendimiento fotocatalítico se mantiene similar al de los fotocatalizadores preparados con un 2 % en peso de material de carbono; mientras, en el caso de la muestra WO<sub>3</sub>/CVH5 MF, el aumento de aditivo de carbono da lugar a una conversión ligeramente inferior a la de WO<sub>3</sub>/CVH MF (si bien los valores alcanzados son aún superiores a los del semiconductor).



**Figura 4.60.** Evolución de la conversión de RoB con los fotocatalizadores mixtos preparados mediante mezcla física con variación del porcentaje de material de carbono añadido a) Hidrochar (HC), b) Carbón activado ácido (CV), c) Nanotubos de carbono (CNT) y d) Carbón CV tratado térmicamente (CVH8).

Si tal y como se vio anteriormente, el desarrollo poroso de los materiales de carbono empleados como aditivos tenía cierta influencia en la mejora del proceso fotocatalítico, al aumentar la cantidad de material de carbono añadida, esta influencia deja de ser tan clara. En la Tabla 4.12 se encuentran recogidos los parámetros texturales de los fotocatalizadores mixtos sintetizados con un mayor porcentaje de material de carbono. En todos los casos aumenta la porosidad de los materiales, así como el volumen total de poros presentes; sin embargo, esta mayor porosidad no se traduce en una mejora de la actividad fotocatalítica, tal y como se puede apreciar en los rendimientos fotocatalíticos de los materiales mixtos anteriormente mencionados ( $\text{WO}_3/\text{HC5}$

MF,  $\text{WO}_3/\text{CV5}$  y  $\text{WO}_3/\text{CVH85}$  MF). Sólo en el caso del fotocatalizador sintetizado con los CNT,  $\text{WO}_3/\text{CNT5}$  MF, la mejora de las características texturales se corresponde con un incremento del rendimiento fotocatalítico.

**Tabla 4.12.** Parámetros texturales para fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{HC5}$  MF,  $\text{WO}_3/\text{CV5}$  MF,  $\text{WO}_3/\text{CVH85}$  MF,  $\text{WO}_3/\text{CNT5}$  MF y  $\text{WO}_3/\text{CNT10}$  MF.

MUESTRA	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	$V_{\text{total}}^*$ POROS ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICROPOROS}}$ (DR) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ( $\text{CO}_2$ ) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MESOPOROS}}$ (BJH) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{WO}_3/\text{HC5}$ MF	17	17	0,059	0,004	0,014	0,033
$\text{WO}_3/\text{CV5}$ MF	61	189	0,085	0,023	0,013	0,047
$\text{WO}_3/\text{CVH85}$ MF	52	212	0,086	0,019	0,010	0,046
$\text{WO}_3/\text{CNT5}$ MF	32	37	0,179	0,012	0,005	0,095
$\text{WO}_3/\text{CNT10}$ MF	37	99	0,272	0,014	0,007	0,139

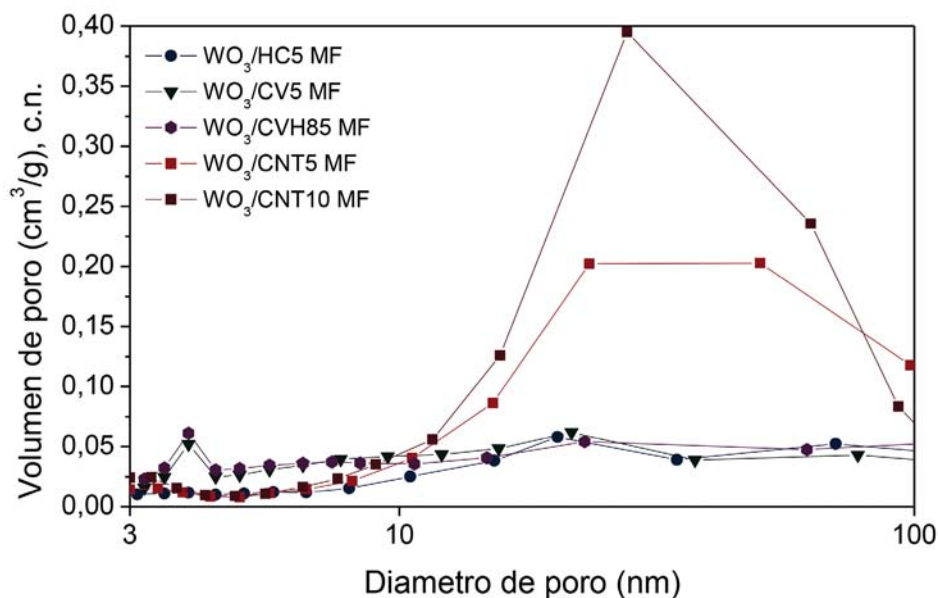
\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

Estos resultados podrían entenderse en parte, si se observa la distribución de poros de estos fotocatalizadores (Figura 4.61). Puede apreciarse como la incorporación de una mayor cantidad de aditivo de carbono, modifica de distinta forma la distribución obtenida en los fotocatalizadores sintetizados al 2 %. En el caso de la incorporación del hidrochar HC, la distribución de poros prácticamente no varía, por lo que el aspecto textural no va a presentar una gran influencia en la mínima variación de rendimiento observada; mientras que para los carbones activados CV y CVH8, el incremento al 5 %, potencia la microporosidad y estrecha un poco la distribución de poros. La disminución del tamaño de los mismos, puede contribuir a dificultar la adsorción de la rodamina B (debido al tamaño de la misma), hecho que afectaría tanto a la actividad fotocatalítica observada como a la cinética del proceso (que sería más lenta), tal y como se aprecia en el caso del carbón activado CV (Figura 4.60). Asimismo, una mayor presencia de agregados carbonosos sobre la superficie del fotocatalizador (también observada en la Figura 4.48), contribuiría a la modificación de la distribución de poros señalada al bloquear el acceso a la porosidad presente del fotocatalizador.

En el caso de los CNT, el aumento claro del número de poros de mayor tamaño, unido al mejor desarrollo textural que presenta el WO<sub>3</sub>/CNT5 MF, sería uno de los factores que explicaría el mejor rendimiento fotocatalítico obtenido por este fotocatalizador. No obstante, también hay que considerar la alta movilidad de los electrones a través de las capas gráficas de los CNT, un hecho que disminuiría la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco y que potenciaría la degradación fotocatalítica, dando lugar a la obtención de mejores rendimientos con fotocatalizador WO<sub>3</sub>/CNT5 MF.

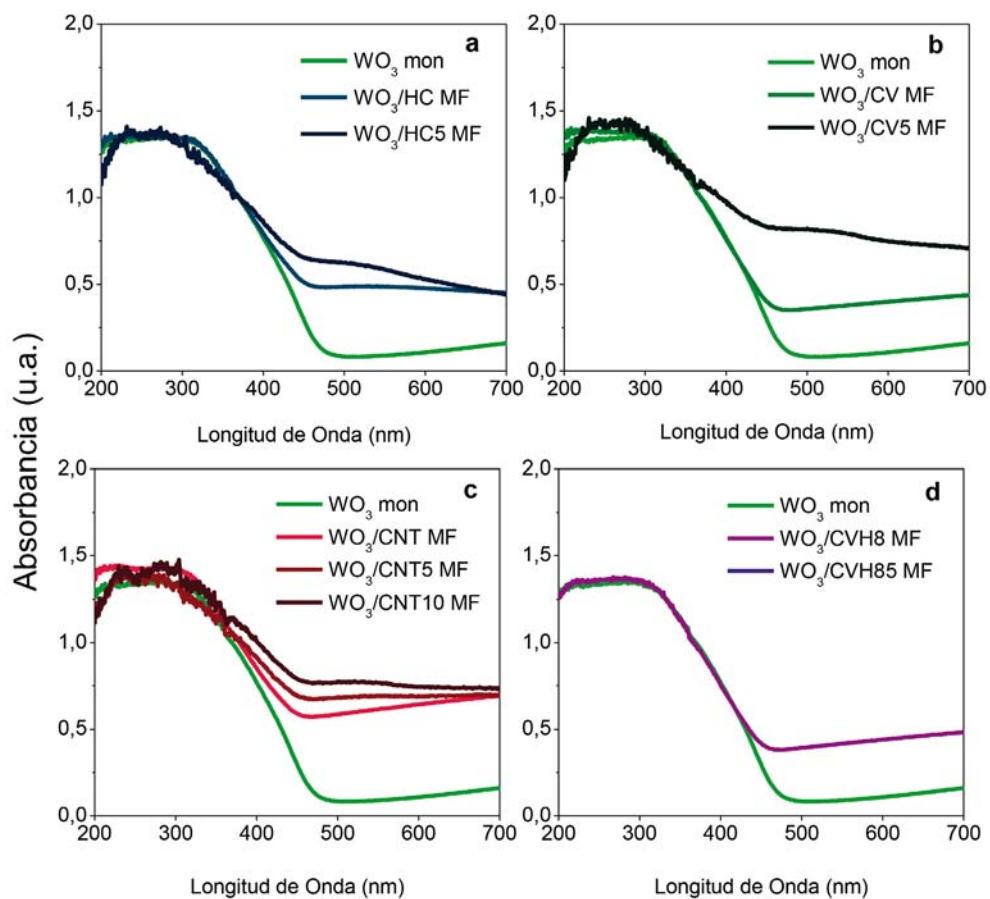
Sin embargo además de los parámetros texturales de los fotocatalizadores, deben tenerse en consideración otros factores para explicar el hecho de que los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C que incorporan un 2 % de material de carbono de carácter ácido (HC y CV) posean mejor rendimiento (o prácticamente el mismo) de degradación de rodamina B que los que contienen un 5 % de aditivo carbonoso, y que al incrementar la cantidad de CNT adicionados hasta el 10 % (WO<sub>3</sub>/CNT10 MF), se obtenga un descenso de la conversión hasta valores cercanos a los obtenidos con el WO<sub>3</sub>/CNT MF.

El primero de ellos es el hecho de que el contacto entre las partículas de catalizador y el material de carbono, al tratarse de una mezcla física de los componentes, no sea satisfactorio. De hecho, en las imágenes SEM de los fotocatalizadores de la serie MF expuestas en la Figura 4.48, se pueden apreciar algunas esferas aisladas de carbono incluso en el fotocatalizador WO<sub>3</sub>/HC MF. Al incrementar la cantidad de aditivo de carbono, es de suponer que pueden encontrarse más cantidad de partículas de material de carbono aisladas, lo que no propicia la buena interacción necesaria entre semiconductor y aditivo de carbono, para que se desarrolle de forma eficaz la reacción fotocatalítica.



**Figura 4.61.** Distribución del tamaño de poro de los fotocatalizadores mixtos WO<sub>3</sub>/HC5, WO<sub>3</sub>/CV5, WO<sub>3</sub>/CVH85, WO<sub>3</sub>/CNT5 y WO<sub>3</sub>/CNT10.

El segundo aspecto a considerar, sería el apantallamiento de la absorción de luz por parte del semiconductor, debido a la presencia del material de carbono, el cual sería mayor cuanto más elevada es la concentración de éste en los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C. La absorción de luz por parte de los materiales de carbono dificultaría la absorción de luz del semiconductor y por tanto disminuiría la actividad fotocatalítica, a pesar que tal y como se observa en la Figura 4.62, el aumento de aditivo de carbono al 5 % en masa, desplace el eje de absorción de los fotocatalizadores mixtos, en todos los casos, hacia mayores longitudes de onda, y que la absorción de luz en la región visible del espectro aumente también para los fotocatalizadores mixtos sintetizados con un 5 % de aditivo de carbono en peso.



**Figura 4.62.** Espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores  $WO_3/C$  de la serie MF sintetizados con un 2 y 5 % en peso de a) Hidrochar (HC), b) Carbón CV, c) Nanotubos de carbono (CNT) y d) Carbón CVH8.



## **5. CONCLUSIONES**





This research has contributed to the understanding of fundamental aspects governing the effects of the incorporation of carbon materials as additives to tungsten semiconductors ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and  $\text{WO}_3$ ), in order to enhance their photocatalytic activity under solar simulated light. The most outstanding concluding remarks of this work are summarized below:

- The synthetic route used for the preparation of the binary photocatalysts largely determines the efficiency of the photocatalyst, and should be optimized for each semiconductor. For instance, the incorporation of the carbon additive during the one-step hydrothermal synthesis of the semiconductor favours the interactions between the two phases and the obtained BWO/C presents enhanced features (acidity, porosity) that are relevant to the photooxidation of Rhodamine B in aqueous solution.

- Conversely, the same synthetic approach (hydrothermal synthesis of the semiconductor in the presence of the carbon additive) for the preparation of  $\text{WO}_3/\text{C}$  leads to the formation of a material with low photoactivity towards the degradation of rhodamine B in aqueous solution. In this case, and despite the favourable interactions between the carbon additive and the semiconductor, the efficiency of the photocatalytic process decreased mostly likely due to the lower activity of the crystalline phase of the prepared semiconductor.

- The amount of carbon additive used in the synthesis of the binary photocatalysts was found to be a decisive factor in the performance of these catalysts for the conversion of Rhodamine B. In the case of BWO/C systems, the incorporation of small amounts of carbon additive (ca. 2 wt. %), regardless of their physicochemical nature and morphology, doesn't affect to the growth rate of the BWO crystals or their morphology, obtaining the flower-like structure characteristic of this process. However, larger amounts of carbon additive induce changes during the synthesis of the semiconductor, altering its composition and morphology. As a result, mixtures of bismuth tungstate and bismuth oxides are obtained, as seen in the morphological changes. These structures presented lower photocatalytic activity than the flower-like particles of the semiconductor.

- The incorporation of small amounts of carbonaceous additives also induces changes in the textural properties of the photocatalysts, with an increase in the surface area and total pore volume. This trend is more significant in the photocatalysts synthesized by the hydrothermal

process, where the incorporation of the carbon material takes place inside the structure of the semiconductor (between the layers of  $\text{WO}_6$  octahedra and  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  units, in the case of BWO semiconductor, and layers of  $\text{WO}_6$  octahedra only, in the case of  $\text{WO}_3$ ). The binary photocatalysts exhibit a more open and accessible pore structure, in spite of the small changes observed at a structural level (with no modifications of the crystalline structure). This enhancement of the textural properties promotes the adsorption of the pollutant on the catalyst surface, thus leading to high photoconversion yields. However, when higher amounts of carbon additives are used, the photocatalytic performance of the materials decreased (despite the increased porosity), due to the high shielding effect of the carbon matrix.

- The addition of the carbon materials also affects the optical properties of the mixed photocatalysts, causing a decrease in the band gap values, and a shift of the absorption edge towards the visible region. This fact leads to a more efficient exploitation of the solar radiation, thus having a positive impact on the photocatalytic process. In the case of highly functionalized carbon additives, such as the hydrochar (HC) and carbon CV, increases the absorption of light by the photocatalyst in the visible spectrum (450-800 nm). This is attributed to the presence of photosensitive groups in those carbon materials.

- The chemical characteristics of the carbon additives and the synthesis route significantly influence the surface chemistry of the final photocatalysts, determining the adsorbate-catalyst interactions and the mechanism of the photo-oxidative degradation. The acidic carbon materials promote the photodegradation of rhodamine B with both semiconductors under sun-like illumination, through the modification of the photodegradation pathway. The photodegradation can occur through several simultaneous mechanisms: i) the photocatalytic process initiated by the excitation of the semiconductors by the radiation and which proceeds via the chromophore cleavage, and ii) the photosensitization process, which takes place through successive N-deethylation reactions. The surface chemistry of the carbon additives seems to be a crucial factor in the prevalence of the main mechanism: while the photocatalytic process is favoured in the presence of photocatalysts of basic nature, the photosensitization plays a major role in acidic ones.

- Moreover, the carbon additives used in this thesis show intrinsic photoactivity under UV-vis illumination due to their ability to photogenerate oxygen radical species when they are

irradiated in aqueous suspensions. Therefore, the improvement in the photocatalytic activity observed for the mixed photocatalysts, can also be partly attributed to the interactions of the carbon materials with the light, thereby generating charge carriers (electron/hole pairs) that are capable to propagate through the material and form oxygen radical species nearby the pollutant adsorbed molecules. These charge carriers may react directly with the acceptor/donor groups, generating oxygen radicals that contribute to the degradation of the RoB. Also, they may be injected into the conduction band of the semiconductors. Both situations, contribute to enhance the charge separation, reducing the recombination rate and improving the efficiency of the photocatalytic process.

Summarizing, in this thesis it has been proven that the use of carbon materials as additives to tungsten semiconductors is an interesting approach to obtain photoactive materials in the visible region of the solar spectrum, with enhanced yields for the photo-oxidative degradation of rhodamine B in aqueous medium. The wide variety of carbon additives that can be used, -depending both on the carbon source and the physicochemical and structural characteristics-, broadens the applicability of these photocatalytic systems, being especially attractive for their use in water remediation under solar light.



Esta investigación ha contribuido a profundizar en los aspectos fundamentales de la incorporación de materiales de carbono como aditivos a semiconductores derivados del wolframio ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{WO}_3$ ), para su utilización como fotocatalizadores mixtos bajo luz solar. Las conclusiones más relevantes se encuentran recopiladas a continuación:

- El método de síntesis de los fotocatalizadores mixtos es un factor muy importante que define en gran medida la eficiencia del catalizador. Como se ha podido comprobar en esta tesis doctoral, no siempre los mismos procesos sintéticos con el uso de aditivos de carbono idénticos, dan lugar a resultados similares, sino que dependen en gran medida del semiconductor empleado. Así, en los catalizadores BWO/carbono, la incorporación del aditivo de carbono en la etapa de síntesis hidrotermal del catalizador se reveló como el mejor proceso sintético, favoreciendo las interacciones entre los aditivos carbonosos y el semiconductor. Esto da lugar a una mayor participación de los materiales de carbono en el mecanismo de degradación de la rodamina B y en una mejora del rendimiento fotocatalítico.

- Por el contrario, en el caso del  $\text{WO}_3$  el proceso de síntesis hidrotermal da lugar a la obtención de una fase cristalina del semiconductor poco activa ( $\text{WO}_3$  hex) para la fotooxidación de rodamina B en disolución acuosa. De este modo, y a pesar de las interacciones favorables entre el aditivo de carbono y el semiconductor, disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, lo que desembocó en un descenso de la conversión del proceso fotocatalítico, a pesar de las interacciones favorables entre el aditivo de carbono y el semiconductor.

- Asimismo, se observó como la cantidad de aditivo de carbono es determinante en el grado de conversión alcanzado con los fotocatalizadores mixtos; en el caso de los sistemas BWO/carbono, se ha observado que la incorporación de pequeñas cantidades de aditivo de carbono (hasta un 2 % en peso), con independencia de su naturaleza fisicoquímica y su morfología, no afecta a la velocidad de crecimiento de los cristales de BWO ni a la unión de agregados durante el proceso hidrotermal, obteniéndose las estructuras de tipo flor características de dicho proceso. En cambio, la presencia de mayores cantidades de aditivos de carbono induce modificaciones en la etapa de síntesis del semiconductor, alterando la morfología y composición del material resultante (mezclas de óxidos mixtos y binarios de bismuto), con el consiguiente efecto en la actividad del fotocatalizador mixto resultante. El incremento en la cantidad de material de carbono da lugar

a la aparición de láminas y a una aglomeración de las partículas de semiconductor en forma de rosa, así como a la aparición de agregados carbonosos.

- La naturaleza de los aditivos de carbono (composición, acidez/basicidad, textura) también juega un papel importante en las propiedades físico-químicas de los fotocatalizadores mixtos resultantes (morfología, composición, propiedades ópticas) y en su eficiencia como fotocatalizadores.

- Respecto a la porosidad, la incorporación en pequeñas cantidades de aditivos carbonosos, supone un aumento del área superficial y del volumen total de poros. Este aumento es más significativo en los fotocatalizadores sintetizados mediante el proceso hidrotermal, en donde la incorporación de los materiales de carbono durante la síntesis del semiconductor se produce en el interior de la estructura del mismo (entre la estructura laminar de octaedros  $\text{WO}_6$  y unidades  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  en el caso del BWO, y entre los octaedros de  $\text{WO}_6$ , en el caso del  $\text{WO}_3$ ). Si bien este hecho provoca pequeñas alteraciones a nivel estructural (ya que no se modifica la estructura cristalina del semiconductor inicial), sí da lugar a una estructura porosa más abierta, con un incremento notable de los huecos accesibles al nitrógeno. Esta mejora de las propiedades texturales está estrechamente relacionada con la actividad fotocatalítica del fotocatalizador mixto, puesto que también afecta a la adsorción superficial de la RoB en el catalizador. Sin embargo, para incorporaciones de aditivo de carbono superiores (hasta el 5% en peso), la influencia positiva en el desarrollo textural de los materiales deja de ser tan clara. Tanto en el caso del BWO como del  $\text{WO}_3$ , los fotocatalizadores mixtos sintetizados con un contenido en aditivo de carbono superior al 5% presentaron un incremento de las propiedades texturales (en términos de área superficial y volumen de poros), sin que ese hecho se tradujera en un aumento del rendimiento fotocatalítico. De hecho, sólo en el fotocatalizador  $\text{WO}_3/\text{CNT5 MF}$ , la mejora de las características texturales fue acompañada de un incremento del rendimiento fotocatalítico. La modificación de la distribución de tamaños de poro de los fotocatalizadores mixtos (materiales con poros de menor tamaño) y el apantallamiento del material de carbono podrían ser responsables de dicho comportamiento.

- La incorporación de aditivos de carbono también afecta a las propiedades ópticas de los fotocatalizadores mixtos, provocando una disminución de los valores de band gap, así

como un desplazamiento del eje de absorción de los semiconductores hacia la región visible, lo que se traduce en un mejor aprovechamiento de la radiación solar y repercute, por tanto, de forma favorable en el proceso fotocatalítico. Por otro lado, la incorporación de materiales de carbono en los fotocatalizadores aumenta la absorción de luz en el espectro visible (450-800nm), fundamentalmente en el caso de aditivos de carbono funcionalizados, como es el caso del hidrochar (HC) y del carbón CV, lo que se atribuye a la presencia de grupos fotosensibles en dichos materiales de carbono.

- Las características químicas del aditivo de carbono y el método de síntesis influyen de manera significativa en la química superficial de los fotocatalizadores mixtos, determinando por tanto las interacciones adsorbato-catalizador y el mecanismo de degradación fotooxidativa. Así, los materiales de carbono de naturaleza ácida favorecen la fotodegradación de la rodamina B con ambos semiconductores bajo iluminación con luz solar. En el caso del BWO, la incorporación del aditivo de carbono durante la etapa de síntesis hidrotermal del semiconductor da lugar a fotocatalizadores mixtos de mayor naturaleza ácida, en comparación con los obtenidos por mezcla física de los componentes. Sin embargo, en el caso del  $WO_3$ , los fotocatalizadores mixtos obtenidos mediante la síntesis hidrotermal, además de presentar una fase menos activa, presentan una menor acidez que los sintetizados por mezcla física, hecho que contribuye a un menor rendimiento fotocatalítico.

- Por otro lado, la adsorción de RoB (que en las condiciones experimentales empleadas en este estudio, se encuentra en forma de zwitterion) está controlada por las interacciones electrostáticas con la superficie del fotocatalizador. La incorporación de aditivos carbonosos de naturaleza ácida a ambos semiconductores favorece la aparición de carga superficial negativa en los fotocatalizadores mixtos, que interaccionará de forma favorable con el grupo amino (con carga positiva) de la RoB, facilitando e incrementando la adsorción de la misma.

- La fotodegradación de la rodamina B se produce a través de varios mecanismos simultáneos: i) el proceso fotocatalítico iniciado por la excitación de los semiconductores mediante radiación y que procede a través de la destrucción del grupo cromóforo, y ii) el proceso de fotosensibilización de la RoB, que ocurre a través de N-deetilaciones sucesivas. Se ha comprobado como la química superficial del aditivo de carbono es determinante en el predominio de uno



u otro mecanismo: mientras que el proceso fotocatalítico está favorecido en fotocatalizadores de naturaleza básica, la fotosensibilización prevalece en los de naturaleza ácida.

- Los aditivos de carbono empleados en esta tesis doctoral presentan fotoactividad intrínseca no despreciable bajo iluminación UV-vis, debido a su habilidad para generar especies radicalarias oxigenadas al ser irradiados en suspensión acuosa. Esta habilidad también se ha verificado para las mezclas semiconductor/material de carbono mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica. Por tanto, la mejoría de la actividad mostrada por los fotocatalizadores mixtos puede atribuirse también, parcialmente, a las interacciones de los materiales de carbono con la luz, generando portadores de carga (pares electrón/hueco) capaces de propagarse a través del material y generar las especies radicalarias oxigenadas en las cercanías de las moléculas de contaminante adsorbidas. De esta manera, y de forma similar al rol desempeñado por la rodamina B al interactuar con los semiconductores, los aditivos de carbono empleados actúan como fotosensibilizadores. Los portadores de carga fotogenerados por la iluminación de los materiales de carbono pueden deslocalizarse a través de las capas gráficas del material y reaccionar directamente con aceptores/dadores de carga dando lugar a radicales oxigenados que contribuyen a la degradación de la RoB, o bien inyectarse en la banda de conducción de los semiconductores. Ambas situaciones contribuyen a mejorar la separación de las cargas fotogeneradas, reduciendo su tasa de recombinación y por tanto mejorando la eficiencia del proceso fotocatalítico.

En resumen, en esta tesis doctoral se ha comprobado que los fotocatalizadores mixtos semiconductor/material de carbono son una alternativa interesante para la obtención de materiales fotoactivos en la región visible del espectro solar y con rendimientos mejorados en la degradación fotooxidativa de rodamina B en medio acuoso. La gran variedad de los aditivos de carbono que pueden emplearse, -basadas sus diferencias tanto en su fuente de obtención, como en sus características físico-químicas o estructurales-, genera un mayor interés en el uso de este tipo de sistemas fotocatalíticos para diferentes aplicaciones tecnológicas y, más concretamente, para su uso en descontaminación de aguas con energía solar.



## **6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



Adhikari, S., Aryal, H.R., Ghimire, D.C., Umeno, M., "Optical band of nitrogenated amorphous carbon synthesized by microwave surface wave plasma CVD", *Diamond and Related Materials*, 17, 1666-1668, 2008.

Adhikari, S., Sarkar, D., "Synthesis and electrochemical properties of nanocuboid and nanofiber  $WO_3$ ", *The Electrochemical Society*, 162, H1-H7, 2015.

Álvarez, D., "Aplicación de distintas técnicas microscópicas al estudio de sistemas particulados", Curso de Tecnología de Partículas y Análisis Granulométrico, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, 2000.

Amano, F., Nogami, K., Abe, R., Othman, B., "Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 9320-9326, 2008.

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, 2007 B.

Ania, C.O., Velasco, L.F., Valdés-Solís, T., Photochemical response of carbon materials (Capítulo 17), *Novel Carbon Adsorbents*, Ed. Tascón, J.M., Elsevier, Londres, 2012.

Ania, C.O., Seredych, M., Rodríguez-Castellón, E., Bandoz, T.J., "Visible light driven photoelectrochemical water splitting on metal free nanoporous carbon promoted by chromophoric functional groups", *Carbon*, 79, 432-441, 2014.

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., "TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation and decantability study", *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 161-172, 2003 A.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

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., "TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part II. Photoreactivity and FTIR study", *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 153-160, 2003 B.

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., Ania, C.O., Surface chemistry of activated carbons and its characterization (Chapter 4), *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Interface Science and Technology, Ed. Bandosz, T.J., Academic Press- Elsevier, New York, 2006.

Barceló, D., López, M. J., "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes", Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas, Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC, 2007.

Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., "The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms", *Journal of American Chemical Society*, 73, 373-380, 1951.

Basila, M.R., Kanter, T.R., "Infrared spectrum of ammonia adsorbed on silica-alumina", *Journal of Physical Chemistry*, 71, 467-472, 1967.

Bisen, N., Shrivastava, P., "Photolytic degradation of rhodamine B in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system", *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 2, 265-269, 2015.

Blesa, M.A., *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 2ª edición, Ed. Cabre-ro, B.S. y Blesa, M.A, CIEMAT, Madrid, 2003.

Bordun, O.M., "Luminescence centers in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films", *Inorganic Materials*, 34, 12, 1270-1272, 1998.

Bragg, W.H., Bragg, W.L., "The Reflection of X-rays by Crystals (I)", *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, 88, 428-438, 1913.

Braslavsky, S.E., "Glossary of terms used in photochemistry. 3<sup>rd</sup> edition (IUPAC Recommendations 2006)", *Pure Applied Chemistry*, 79, 293-465, 2007.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., "Adsorption of gases in molecular layers", *Journal of American Chemical Society*, 60, 309-319, 1938.

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.

Bullet, D.W., "Bulk and surface electron states in WO<sub>3</sub> and tungsten bronzes", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16, 2197-2207, 1983.

Byrappa, K., Subramani, A.K., Ananda, S., Rai, K.M.L., Sunitha, M.H., Basavalingu, B., Soga, K., "Impregnation of ZnO onto Activated Carbon under Hydrothermal Conditions and its Photocatalytic Properties", *Journal of Materials Science*, 41, 1355-1362, 2006.

Callister Jr, W.D., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Volumen 2, Ed. Reverte, Barcelona, 1996.

Carmona, R.J., Velasco, L.F., Hidalgo, M.C., Navío, J.A., Ania, C.O., "Boosting the visible-light photoactivity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> using acidic carbon additives. *Applied Catalysis A: General*, 505, 467-477, 2015.

Carraway, E.R., Hoffman, A.J., Hoffmann, M.R., "Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic acids on quantum-sized semiconductor colloids", *Environmental Science and Technology*, 28, 786-793, 1994.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Cassano, A.E., Alfano, O.M., "Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors", *Catalysis Today*, 58, 167-197, 2000.

Castro, A., Begue, P., Jiménez, P., Ricote, J., Jiménez, R., Gaby, J., "New  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  Solid Solution: Mechano-synthesis, Structural Study, and Ferroelectric Properties of the  $x = 0,75$  Member", *Chemistry of Materials*, 15, 3395-3401, 2003.

Chatterjee, D., Dasgupta, S., "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 6, 186-205, 2005.

Chen, X., He, Y., Zhang, Q., Li, L., Hu, D., Yin, T., "Fabrication of sandwich-structured ZnO/ reduced graphite oxide composite and its photocatalytic properties", *Journal of Materials Science*, 45, 953-960, 2010.

Chen, T.S., Chiou, S.E., Shiuo, S.T., "The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin films alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, 528, 86-92, 2013.

Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D., "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

Colón, G., Murcia-López, S., Hidalgo, M.C., Navío, J.A., "Sunlight highly photoactive  $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-TiO}_2$  heterostructures for rhodamine B degradation", *Chemical Communications*, 46, 4809-4811, 2010.

Contescu, C., Jagiello, J., Schwarz, J.A., "Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/ solution interface", *Langmuir*, 9, 1754-1765, 1993.

Cordero, T., Chovelon, J.M., Duchamp, C., Ferronato, C., Matos, J., "Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  on H-type activated carbons", *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 227-235, 2007.

Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ª edición, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1988.

De Boer, M., Huisma, H., Mos, R., Leliveld, R., Van Dilen, A., Geus, J., "Selective oxidation of ammonia to nitrogen over SiO<sub>2</sub> supported MoO<sub>3</sub> catalysts", *Catalysis Today*, 17, 189-200, 1993.

Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Directiva 98/15/CE de la Comisión Europea de 27 de febrero de 1998 por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo.

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad Europea.

Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

Directiva 2013/39/EU que modifica las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE, en lo relativo a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. OJ L226, 24-08-2013 A.

DiValentin, C., Pacchioni, G., Selloni, A., "Theory of carbon doping of titanium dioxide", *Chemistry of Materials*, 17, 6656-6665, 2005.

Dubin, M.M., "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34, 2019-2029, 1960.



## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Dubinin, M.M., *Characterization of porous solids*, Ed. Greeg, S.J., Sing, K.S.W., Stoecki, H.F., Society of Chemical Industry, Londres, 1979.

Duling, D.R., "Simulation of multiple isotropic spin-trap EPR spectra", *Journal of Magnetic Resonance*, Series B, 104(2), 105-110, 1994.

ECHA. Agencia Europea de Productos Químicos. <http://echa.europa.eu/es/>. Fecha último acceso: 29/06/2016

Eng, H.W., Barnes, P.W., Auer, B.M., Woodward, P.W., "Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family", *Journal of Solid State Chemistry*, 175, 94-109, 2003.

EPA. Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos. <http://www.epa.gov/>. Fecha último acceso: 29/06/2016.

Escobar-Alarcón, L., Arrieta, A., Camps, E., Muhl, S., Rodil, S., Viguera-Santiago, E., "An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films", *Applied Surface Science*, 254, 412-415, 2007.

Evans, R., Tarazona, P., "Theory of condensation in narrow capillaries", *Physical Review Letters*, 52, 557-560, 1984.

Fadoni, M., Lucarelli, L., "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, 177-225, 1999.

Fanchini, G., Ray, S.C., Tagliaferro, A., "Optical properties of disordered carbon based materials", *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 233-241, 2002.

Faria, J.L., Wang, W., Carbon Materials in Photocatalysis (Chapter 13), *Carbon Materials for Catalysis*, Ed. Serp, P. y Figueiredo, John Wiley & Sons, Hoboken (NJ), 2009.

Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J. "Relationship between TiO<sub>2</sub> particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency", *Catalysis Today*, 54, 195-204, 1999.

Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J. "Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis", *Water Research*, 37, 3180-3188, 2003.

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.

Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., "TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 398-406, 2010.

Fu, H.B., Pan, C.S., Yao, W.Q., Zhu, Y.F., "Visible-light-induced degradation of Rhodamine B by nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 22432-22439, 2005.

Fu, H.B., Zhang, L.W., Yao, W.Q., Zhu, Y.F., "Photocatalytic properties of nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> catalysts synthesized via a hydrothermal process", *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 100-110, 2006.

Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A., "Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1070-1081, 2009.

Gallagher, P.K., Thermogravimetry and thermomagnetometry (Chapter 4), *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Volumen 1, Ed. Brown, M.E., Elsevier, Amsterdam, 1998.

Garrido, J., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R., "Use of N<sub>2</sub> vs CO<sub>2</sub> in the characterization of activated carbons", *Langmuir*, 3, 76-81, 1987.

Gomis-Berenguer, A., Iniesta, J., Moro, A., Ania, C.O., "Boosting visible light conversion in the confined pore space of nanoporous carbons", *Carbon*, 96, 98-104, 2016.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, surface and porosity*, 2ª edición, Academic Press Inc., Orlando, 1982.

Gu, Z., Ma, Y., Yang, W., Zhang, G., Yao, J., "Self-assembly of highly oriented one-dimensional h-WO<sub>3</sub> nanostructures", *Chemical Communications*, 3597-3599, 2005.

Gui, M.S., Zhang W.D., Chang Y.Q., Yu, Y.X., "One-step hydrothermal preparation strategy for nanostructured WO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction with high visible light photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, 197, 283-288, 2012.

Guillot, A., Stoeckli, F., "Reference isotherm for high pressure adsorption of CO<sub>2</sub> by carbons at 273 K", *Carbon*, 39, 2059-2064, 2001.

Halsey, G.D., "Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces", *Journal of Chemical Physics*, 16, 931, 1948.

Haro, M., Velasco, L.F., Ania, C.O., "Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO<sub>2</sub>", *Catalysis Science Technology*, 2, 2264-2272, 2012.

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 CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons", *Carbon*, 38, 1297-1308, 2000.

Hayward, D.O., Trapnell, B.M.W., *Chemisorption*, 2<sup>nd</sup> edition, Ed. Butterworths, Londres, 1964.

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., "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461-468, 2010.

Hjelm, A., Granqvist, C.G., Wills, J.M., "Electronic structure and optical properties of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{LiWO}_3$ ,  $\text{NaWO}_3$ , and  $\text{HWO}_3$ ", *Physical Review B*, 54, 2436-2445, 1996.

Hoffmann, A.K., Henderson, A.T., "A new stable free radical: di-t-butyl nitroxide", *Journal of the American Chemical Society*, 86, 4671-4672, 1961.

Hu, X.F., Mohamood, T., Ma, W.H., Chen, C.C., Zhao, J.C., "Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of  $\text{VO}_2^+$  and / or Pt (IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage and mineralization", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 26012-26018, 2006.

Hurum, D.C., Agrios, A.G., Crist, S.E., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C., "Probing reaction mechanisms in mixed phase  $\text{TiO}_2$  by EPR", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150, 155-163, 2006.

Inagaki, M., "Carbon coating for enhancing the functionalities of materials", *Carbon*, 50, 3247-3266, 2012.

Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, 2003.

Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, 2016.

Irie, H., Miura, S., Kamiya, K., Hashimoto, K., "Efficient visible light-sensitive photocatalyst: Grafting Cu (II) ions onto  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  photocatalyst", *Chemical Physics Letters*, 457, 202-205, 2008.

Jagiello, J., Bandoz, T.J., Schwarz, J.A., "Carbon surface characterization in terms of its acidity constant distribution", *Carbon*, 32, 1026-1028, 1994.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Jagiello, J., Olivier, J.P., "2D-NLDFT adsorption models for slit-shaped pores with surface heterogeneity and geometrical corrugation", *Adsorption*, 19, 777-783, 2013.

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.

Jiang, L., Gao, L., "Fabrication and Characterization of ZnO-Coated Multiwalled Carbon Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity", *Materials Chemistry and Physics*, 91, 313-316, 2005.

Jiménez, R., Castro, A., Jiménez, B., "Evidence of ferroelastic-ferroelastic phase transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{MoxW}_{1-x}\text{O}_6$  compounds", *Applied Physics Letters*, 83, 3350, 2003.

Kim, Y.K., Park, H., "How and to what extent do carbon materials catalyse solar hydrogen production from water?" *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 530-537, 2012.

Kopp, L., Hamon, B.N., Liu, S.H., "Band structure of cubic  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ", *Solid State Communications*, 22, 677-679, 1977.

Kubelka, P., Munk, F., "Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche", *Zeitschrift für Technische Physik*, 12, 593-601, 1931.

Kudo, A., Hijii, S., " $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of  $\text{Bi}^{3+}$  with  $6s^2$  configuration and  $d^0$  transition metal ions", *Chemical Letters*, 1103-1104, 1999.

Kuhn, H.K., Braslavsky, S.E., Schmidt, R., "Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)", *Pure & Applied Chemistry*, 76, 2105-2146, 2004.

Kumar, S.G., Rao, K.S.R.K., "Tungsten-based Nanomaterials ( $\text{WO}_3$  &  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ): Modifications related to Charge Carrier Transfer Mechanisms and Photocatalytic Applications", *Applied Surface Science*, 355, 939-958, 2015.

Kuzmin, A., Purans, J., Cazzanelli, E., Vinegoni, C., Mariotto, G., "X-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and Raman spectroscopy studies of  $\text{WO}_3$  powders and  $(1-x)\text{WO}_3 \cdot x\text{ReO}_2$  mixtures", *Journal of Applied Physics*, 84, 5515-5524, 1998.

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  $\text{TiO}_2$  photocatalysis", *Carbon*, 49, 741-772, 2011.

Lee, K., Seo, W.S., Park, J.T., "Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods", *Journal of American Chemical Society*, 125, 3408-3409, 2003.

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.

Li, X.L., Liu, J.F., Li, Y.D., "Large-scale synthesis of tungsten oxide nanowires with high aspect ratio", *Inorganic Chemistry*, 42, 921-924, 2003.

Li, J.Y., Ma, W.H., Lei, P.X., Zhao, J.C., "Detection of intermediates in the  $\text{TiO}_2$ -assisted photodegradation of rhodamine B under visible light irradiation", *Journal of Environmental Sciences*, 19, 892-896, 2007.

Li, Y.Y., Liu, J.P., Huang, X.T., Yu, J.G., "Carbon-modified  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light", *Dalton Transactions, International Journal for Inorganic, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 39, 3420-3425, 2010.

Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 90<sup>th</sup> edition, CRC Press Internet Version, 8-27, 2010.

Lim, T.T., Yap, P.S., Srinivasan, M., Fane, A.G., " $\text{TiO}_2/\text{AC}$  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.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Liu, X., Wang, F., Wang, Q., "Nanostructure-based  $\text{WO}_3$  photoanodes for photoelectrochemical water splitting", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7894-7911, 2012.

López, R., Gómez, R., "Band-Gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study", *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 61, 17, 2012.

Luo, S., Noguchi, Y., Miyayama, M., Kudo, T., "Rietveld Analysis and Dielectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ferroelectric System", *Materials Research Bulletin*, 36, 531-540, 2001.

Luo, Y., Heng, Y., Dai, X., Chen, W., Li, J., "Preparation and photocatalytic ability of highly defective carbon nanotubes", *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2521-2525, 2009.

Ma, H., Han, J., Fu, Y., Song, Y., Yu, C., Dong, X., "Synthesis of Visible Light responsive ZnO-ZnS/C Photocatalyst by Simple Carbothermal Reduction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 417-423, 2011.

Mahajan, O.P., "CO<sub>2</sub> surface area of coals: the 25-year paradox", *Carbon*, 29, 735-742, 1991.

Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Cáceres, J., Guillard, C., Herrmann, J.M., Fernández-Alba, A.R., "Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale", *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 349-357, 2003.

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., "Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends", *Catalysis Today*, 147, 1-59, 2009.

Manhanty, S., Ghose, J., "Preparation and optical studies of polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ", *Materials Letters*, 11, 8-9, 254-256, 1991.

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: Environmental*, 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., García, A., Zhao, L., Titirici, M.M., "Solvothermal carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light", *Applied Catalysis A: General*, 390, 175-182, 2010.

Merka, O., Yaroyi, V., Bahnemann, D.W., Wark, M., "pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>", *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 8014-8023, 2011.

Minero, C., Catozzo, F., Pelizzetti, E., "Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", *Langmuir*, 8, 481-486, 1992.

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.

Murcia-López, S., *Desarrollo de Materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica para aplicaciones de Química Verde*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2013.

Murugan, G.S., Subbanna, G.N., Varma K.B.R., "Nanocrystallization of Ferroelectric Bismuth Tungstate in Lithium Borate Glass Matrix", *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1687-1690, 1999.

Murugan, G.S., Varma K.B.R., "Dielectric, Linear and Non-Linear Optical Properties of Lithium Borate-Bismuth Tungstate Glasses and Glass-Ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279, 1-13, 2001.

NANOCYL, <http://www.nanocyl.com>. Fecha último acceso: 1/8/2016

Ng, Y.H., Iwase, A., Kudo, A., Amal, R., "Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2607-2617, 2010.



## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Ng, C., Iwase, A., Ng, Y.H., Amal, R., "Transforming anodized  $\text{WO}_3$  films into visible-light-active  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photoelectrodes by hydrothermal treatment", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 913-918, 2012.

Noguchi, Y., Satoh, R., Miyayama, M., Kudo, T., "New Intergrowth  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ - $\text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$  Ferroelectric", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 109, 29-32, 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.

NORMAN NETWORK, Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. <http://www.norman-network.net>. Fecha último acceso 25/06/2016.

Nosaka, Y., Takahashi, S., Sakamoto, H., Nosaka, A.Y., "Reaction Mechanism of Cu (II)-Grafted Visible Light Responsive  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  Photocatalyst studied by means of ESR Spectroscopy and Chemiluminescence Photometry", *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 21283-21290, 2011.

Oppelander, T., *Photochemical purification of water and air: Advanced oxidation Process (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts*, Ed. Wiley-VHC, Weinheim, 2003.

Pan, H., Yi, J.B., Shen, L., Wu, R.Q., Yang, J.H., Lin, J.Y., Feng, Y.P., Ding, J., Van, L.H., Yin, J.H., "Room-Temperature Ferromagnetism in Carbon-Doped ZnO", *Physical Review Letters*, 99, 127201, 2007.

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., Pis, J.J., Palacios, J.M., "Structural changes in polyethylene terephthalate (PET) waste materials caused by pyrolysis and  $\text{CO}_2$  activation", *Adsorption Science & Technology*, 24, 439-449, 2006.

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.

PRTR-España, Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es>. Fecha último acceso: 1/07/2016

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.

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", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263, 216-222, 2007.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume J.I., Menéndez, J.A., León, C.A., Scaroni, A.W., "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics posing electron-withdrawing and electron donating functional groups by chemically modified activated carbons", *Carbon*, 9, 1339-1348, 2000.

Rajeshwar, K., "Photoelectrochemistry and the environment", *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1067-1082, 1995.

Ramana, C.V., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Julien, C.M., Becker, U., "Structural stability and phase transitions in WO<sub>3</sub> thin films", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 10430-10435, 2006.

Requena, A., Quintanilla, R., Bolarín, J.M., Vázquez, A., Bastida, A., Zuñiga, J., Tomás-Balibrea, L.M., "Programa de Actuación y Especialización (On Line) en Nuevas Tecnologías y Contaminación de Atmósferas para PYMEs", Grupo de Investigación de Láseres, Espectroscopia Molecular y Química Cuántica. Universidad de Murcia. <http://www.um.es/LEQ/Atmosferas/index.htm>. Fecha última consulta: 12/7/16

Rodríguez-Pérez, M., Chacón, C., Palacios-González, E., Rodríguez-Gattorno, G., Oskam, G., "Photoelectrochemical Water Oxidation at Electrophoretically deposited WO<sub>3</sub> films as a function of Crystal Structure and Morphology", *Electrochimica Acta*, 140, 320-331, 2014.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

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.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.S.W., *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, 2<sup>nd</sup> edition, Academic press, Amsterdam, 2014.

Satsuma, A., Hattori, A., Mizutani, K., Furuta, A., Miyamoto, A., Hattori, T., Murakami, Y., "Surface active sites of vanadium pentoxide-tungsten trioxide catalysts", *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6052-6058, 1988.

Séptimo Informe sobre la implementación de la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas, 2013 B.

Serpone, N., Pelizzetti, E., *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Ed. 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.

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.

Sobana, N., Muruganandam, M., Swaminathan, M., "Characterization of Ac-ZnO Catalyst and its Photocatalytic Activity on 4-Acetylphenol degradation", *Catalysis Communications*, 9, 262-268, 2008.

Sohn, J.R., Park, W.C., "The roles of active sites of nickel sulfate supported on  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethylene dimerization", *Applied Catalysis A: General*, 239, 269-278, 2003.

Svensson, J.S.E.M., Granqvist, C.G., "Electrochromic Coating for Smart Window", *Solar Energy Materials*, 12, 391-402, 1985.

Svensson, J.S.E.M., Granqvist, C.G., "Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient Windows", *Solids Energy Materials*, 11, 29-34, 1984.

Szilágyi, I.M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, A., Németh, P., Király, P., Tárkányi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., László, K., Tóth, A., Baranyai, P., Leskelä, M., "WO<sub>3</sub> photocatalysts: Influence of structure and composition", *Journal of Catalysis*, 294, 119-127, 2012.

Takao, Y., Miyazaki, K., Shimizu, Y., Egashira, M., "High ammonia sensitive semiconductor gas sensors with double-layer structure and interface electrodes", *Journal of Electrochemical Society*, 141, 1028-1034, 1994.

Takizawa, T., Watanabe, T., Honda, K., "Photocatalysis through excitation of adsorbates. A comparative study of rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide", *Journal of Physical Chemistry*, 82, 1391-1396, 1978.

Tanaka, K.I., Ozaki, A., "Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces", *Journal of Catalysis*, 8, 1-7, 1967.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution", IUPAC Technical Report, *Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2015.

Thomson, W., "On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid", *Philosophical Magazine*, Serie 4, 42, 282, 448-452, 1871.

Tian, L., Ye, L., Liu, J., Zan, L., "Solvothermal synthesis of CNTs-WO<sub>3</sub> hybrid nanostructures with high photocatalytic activity under visible light", *Catalysis Communications*, 17, 99-103, 2012.

USGS, Servicio Geológico de los Estados Unidos. <https://www.usgs.gov/>. Fecha último Acceso 1/07/2016

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

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 A.

Velasco, L.F., Parra J.B., Ania C.O., "Phenol adsorption and photo-oxidation on porous carbon/titania composites", *Adsorption Science and Technology*, 28, 727-738, 2010 B.

Velasco, L.F., Ania, C.O., "Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons", *Adsorption*, 17, 247-254, 2011.

Velasco, L.F., Fonseca, I.M., Parra, J.B., Lima, J.C., Ania, C.O., "Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation", *Carbon*, 50, 249-258, 2012 A.

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 nº 454 del Congreso Internacional Carbon 2012, Cracovia, 2012 B.

Velasco, L.F., *Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO<sub>2</sub>-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2012 C.

Velasco, L.F., Maurino, V., Laurenti, E., Fonseca, I.F., Lima, J.C., Ania, C.O., "Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study", *Applied Catalysis A: General*, 452, 1-8, 2013 A.

Velasco, L.F., Maurino, V., Laurenti, E., Ania, C.O., "Light-induced generation of radicals on semiconductor-free carbon photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, 453, 310-315, 2013 B.

Velasco, L.F., Haro, M., Parmentier, J., Gadiou, R., Vix-Guterl, C., Ania, C.O., "Tuning the Photocatalytic Activity and Optical Properties of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Spheres by a Carbon Scaffold", *Journal of Catalyst*, Artículo ID 178512, 2013 C.

Velasco, L.F., Lima, J., Ania, C.O., "Visible-Light Photochemical Activity of Nanoporous Carbons under Monochromatic Light", *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 4146-4148, 2014 A.

Velasco, L.F., Carmona, R.J., Matos, J., Ania, C.O., "Performance of Activated Carbons in Consecutive Phenol Photooxidation Cycles", *Carbon*, 73, 206-215, 2014 B.

Velasco, L.F., Gomis-Berenguer, A., Lima, J.C., Ania, C.O., "Tunning the surface chemistry of nanoporous carbons for enhanced nanoconfined photochemical activity", *ChemCatChem*, 18, 3012-3019, 2015.

Vogt, T., Woodward, P.M., Hunter, B.A., "The high-temperature phases  $WO_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 144, 209-215, 1999.

Walker, P.L., Verma, S.K., Rivera-Utrilla, J., Davis, A., "Densities porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids", *Fuel*, 67, 1615-1623, 1988.

Wang, W.D., Serp, P., Kalck, P., Faria, J.L., "Visible light photodegradation of phenol on MWNT  $TiO_2$  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  $TiO_2$ /activated-carbon composite catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 470-478, 2007.

Wang, C., Zhang, X., Yuan, B., Wang, Y., Sun, P., Wang, D., Wei, Y., Liu, Y., "Multi heterojunction photocatalysts based on  $WO_3$  nanorods: Structural design and optimization for enhanced photocatalytic activity under visible light", *Chemical Engineering Journal*, 237, 29-37, 2014.

Wen, Z., Wu, W., Liu, Z., Zhang, H., Li, J., Chen, J., "Ultra-high-Efficiency Photocatalysts based on Mesoporous Pt- $WO_3$  Nanohybrids", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 6773-6778, 2013.

Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W., "Photocatalytic carbon-nanotube  $TiO_2$  composites", *Advanced Materials*, 21, 2233-2239, 2009.

Woodward, P.M., Sleight, A.W., Vogt, T., "Structure refinement of triclinic tungsten trioxide", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56, 1305-1315, 1995.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Wu, G., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H., Serpone, N., "Photoassisted degradation of dye pollutants. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions", *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 5845-5851, 1998.

Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Fang, L., Gong, J.R., "Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting", *Advanced Materials*, 25, 3820-3829, 2013.

Xin, J.H., Zhang, S.M., Qui, G.D., Zheng, X.C., Huang, W.P., Wu, S.H., "Preparation and characterization of the Bi-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *Reactions Kinetics, and Catalysis Letters*, 86, 291-298, 2005.

Xu, Y., Langford, C.H., "UV- or Visible-Light-Induced Degradation of X3B on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: The Influence of Adsorption", *Langmuir*, 17, 897-902, 2001.

Xu, X.H., Wang, M., Hou, Y., Yao, W.F., Wang, D., Wang, H., "Preparation and characterization of Bi-doped TiO<sub>2</sub>", *Journal of Materials Science Letters*, 21, 1655-1656, 2002.

Xu, J., Song, X.J., Wei, X.W., "Study on photocatalytic decomposition of azo-dyes by ZnO/ carbon nanotubes composites by UV-vis spectroscopy", *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 27, 2510-2513, 2007.

Yu, J.G., Yu, H.G., Cheng, B., Zhao, X.J., Yu, J.C., Ho, W.K., "The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition", *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 13871-13879, 2003.

Yu, H.T., Quan, X., Chen, S., Zhao, H., "TiO<sub>2</sub>-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability", *The Journal of Physical Chemistry C*, 35, 12987-12991, 2007.

Yu, K., Yang, S.G., He, H., Sun, C., Gu, C.G., Ju, Y.M., "Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: pathways and mechanism", *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 10024-10032, 2009.

Zaharia, C., Suteu D., Textile Organic Dyes: Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents, A Critical Overview (Chapter 3), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention, Environmental and Analytical Update*, Ed. Puzyn, Tomasz, In Tech, 2012.

Zhang, C., Zhu, Y.F., "Synthesis of Square  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts", *Chemistry of Materials*, 17, 3537, 2005.

Zhang, L.S., Wang, H.L., Chen, Z.G., Wong, P.K., Liu, J.S., " $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 1-13, 2011.

Zhang, LW., Zhu, Y.F., "A review of controllable synthesis and enhancement of performances of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts", *Catalysis Science and Technology*, 2, 694-706, 2012.

Zhao, Z.G., Miyauchi, M., "Nanoporous-walled tungsten oxide nanotube as highly active visible-light-driven photocatalysts" *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7051-7055, 2008.

Zhou, L., Zou, J., Yu, M., Lu, P., Wei, J., Qian, Y., Wang, Y., Yu, C., "Green synthesis of hexagonal-shaped  $\text{WO}_3 \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$  nanodiscs composed of nanosheets" *Crystal Growth & Desing*, 8, 3993-3998, 2008.

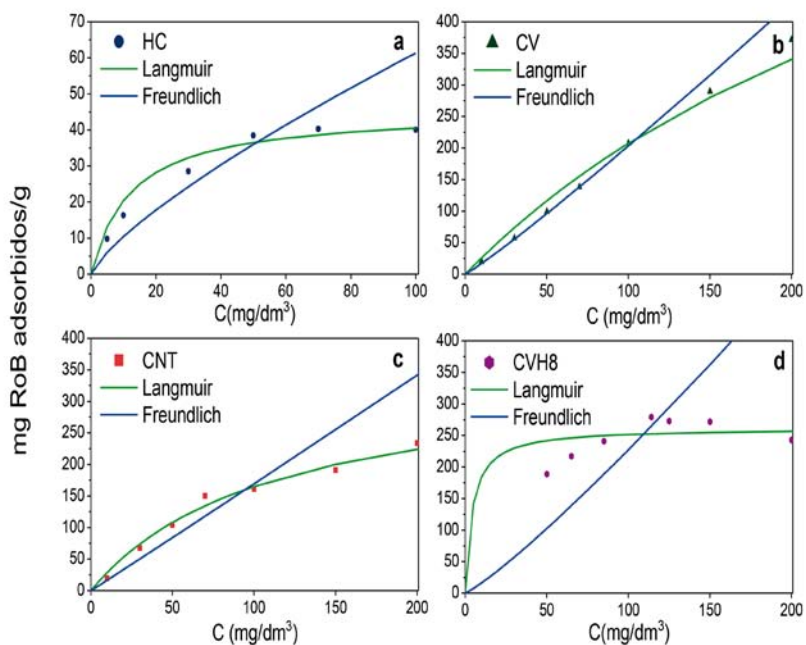
Zhu, S.B., Xu, T.G., Fu, H.B., Zhao, J.C., Zhu, Y.F., "Synergetic effect of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  photocatalyst with C-60 and enhanced photoactivity under visible irradiation", *Environmental Science Technology*, 41, 6234-6239, 2007.







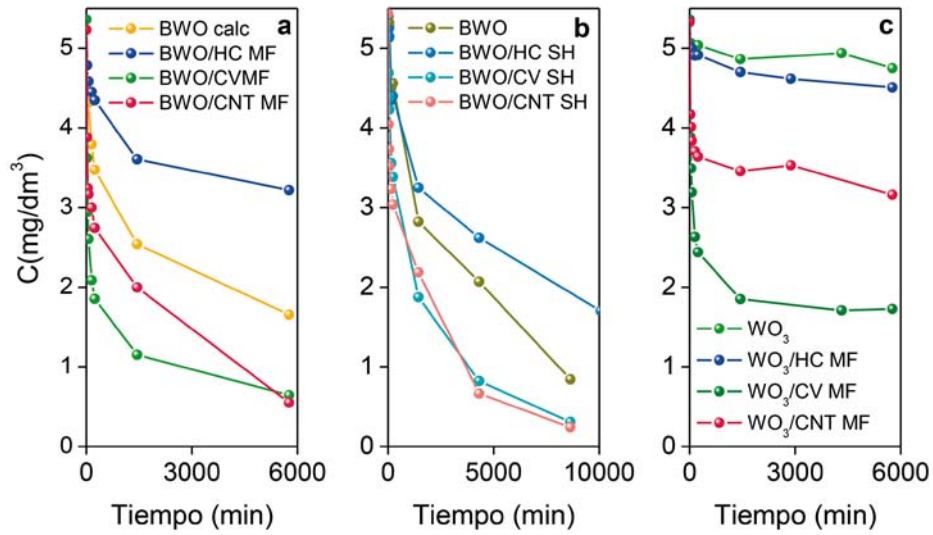




**Figura AI.1.** Isotermas de adsorción de RoB en a) HC, b) CV, c) CNT y d) CVH8

**Tabla AI.1.** Parámetros de ajuste de los datos experimentales de equilibrio, a los diferentes modelos de adsorción teóricos.

	FREUNDLICH		LANGMUIR	
	$K_f$	$n_f$	$q_m$ (mg/dm <sup>3</sup> )	$k_L$ (dm <sup>3</sup> /mg)
HC	1,77	1,30	45,40	0,082
CV	1,39	0,92	953,16	0,003
CNT	1,59	0,99	349,53	0,009
CVH8	1,31	0,89	266,16	0,158



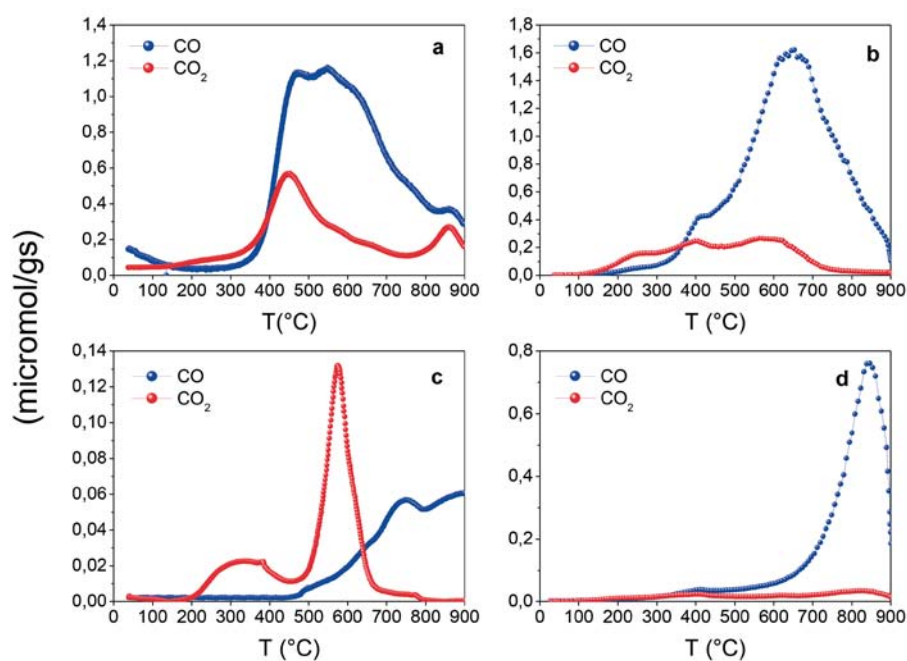
**Figura AI.2.** Cinéticas de adsorción de RoB sobre a) Fotocatalizadores BWO/C (serie MF), b) Fotocatalizadores BWO/C (serie SH) y c) Fotocatalizadores  $WO_3/C$  (serie MF).

**Tabla AI.2.** Análisis elemental de los materiales de carbono empleados como aditivos, expresado en base seca y medida de su Índice de Hidrofobicidad (IH).

MUESTRA	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	IH (%)
HC	70,49	4,61	0,02	24,83	0,05	0,81
CV	85,37	2,42	0,10	12,11	0	1,40
CNT	98,36	1,30	0	0,34	0	7,71
CVH8	92,86	0,91	0,1	6,02	0,10	----

**Tabla AI.3.** Grupos superficiales contenidos en los materiales de carbono empleados como aditivos evaluados por DTP-MS (expresados como cantidad total de CO y CO<sub>2</sub>).

MUESTRA	HC	CV	CNT	CVH8
Cantidad de CO <sub>2</sub> (mmol/g)	0,73	1,93	0,10	0,45
Cantidad de CO (mmol/g)	1,80	0,51	0,13	0,06



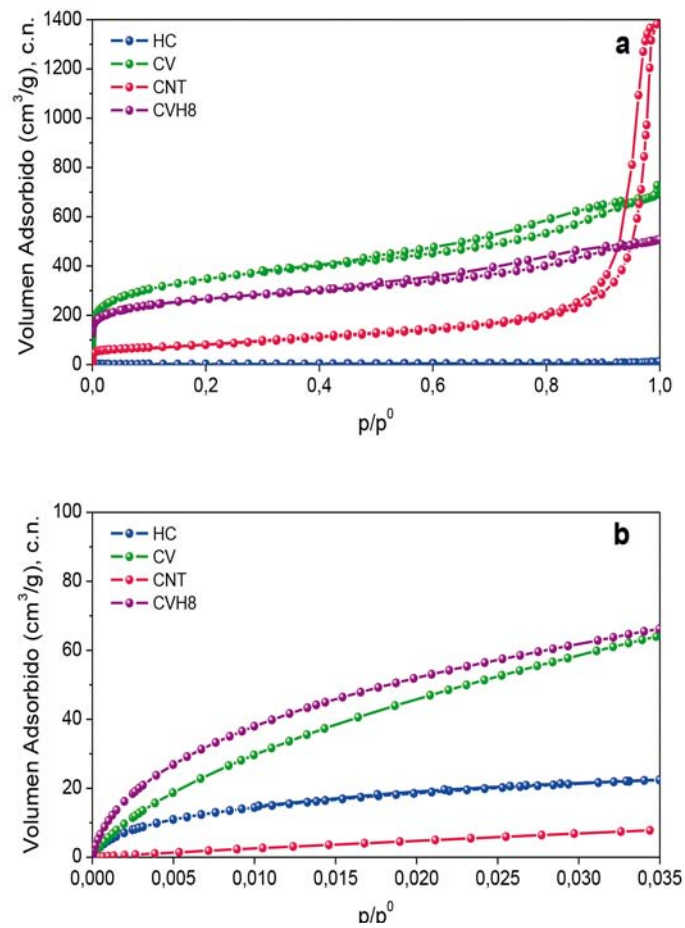
**Figura AI.3.** Termogramas de desorción de CO y CO<sub>2</sub> para a) HC, b) CV, c) CNT y d) CVH8.



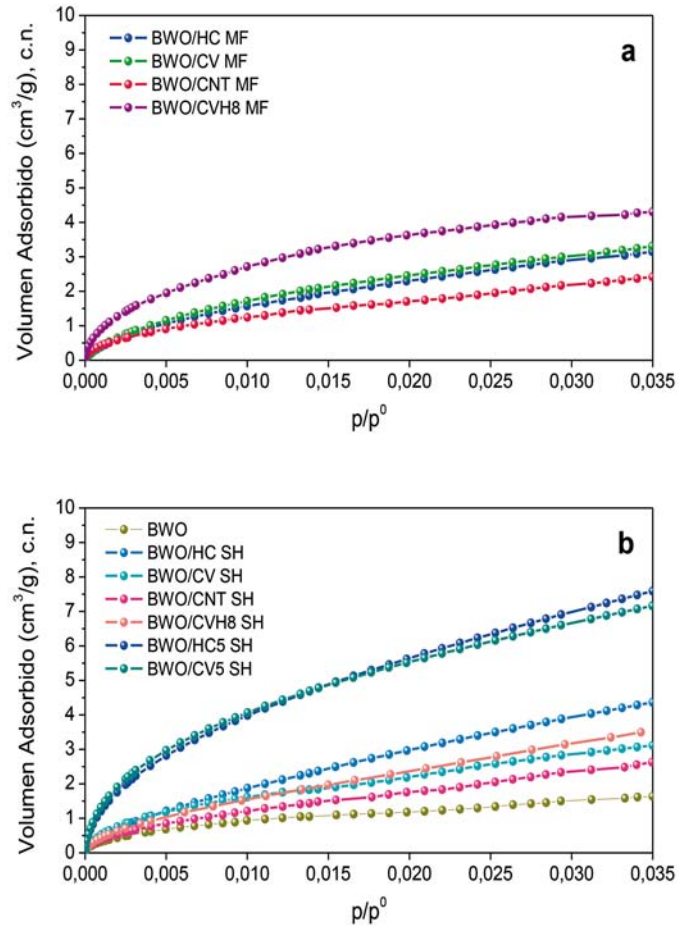








**Figura AII.1.** Isothermas de adsorción de a)  $N_2$  a  $-196^\circ C$  y b)  $CO_2$  a  $0^\circ C$ , de los materiales de carbono empleados como aditivos.



**Figura AII.2.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los fotocatalizadores BWO/C sintetizados: a) Mezcla física (serie MF) y b) Síntesis hidrotermal (serie SH).

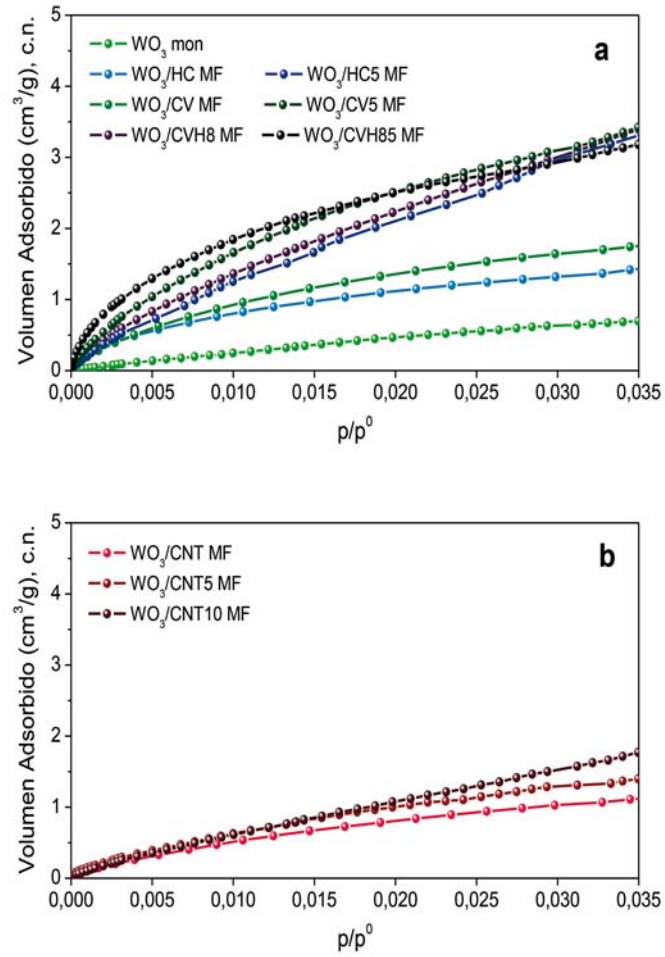
**Tabla AII.1.** Parámetros texturales para los aditivos de carbono obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y CO<sub>2</sub> a 0 °C.

MUESTRA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> * POROS (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (DFT) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (DFT) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICROPOROS</sub> (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MESOPOROS</sub> (DFT) (cm <sup>3</sup> /g)
HC	5	65	0,015	0	0	0,069	0,012
CV	1280	143	1,057	0,097	0,314	0,149	0,517
CNT	296	72	2,088	0,003	0,027	0,016	1,678
CVH8	972	243	0,78	0,147	0,302	0,182	0,423

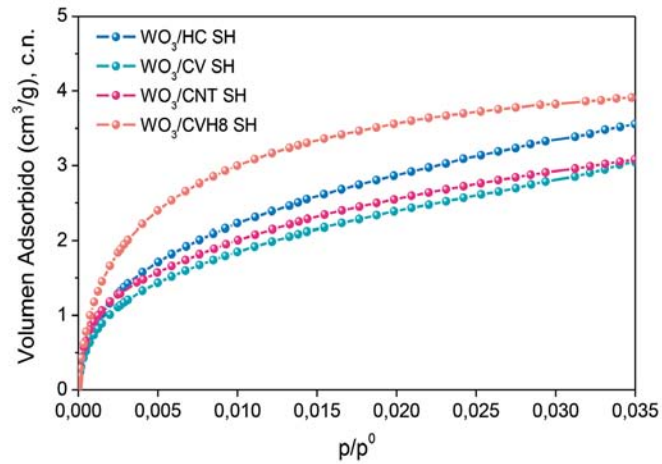
\* Volumen total de poros evaluado a presión relativa de 0,99

**Tabla AII.2.** Parámetros texturales para los fotocatalizadores mixtos BWO/C, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

MUESTRA	E <sub>o</sub> (kJ/mol)	L (nm)	V <sub>MICROPOROS</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>dr</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mi</sub> (m <sup>2</sup> /g)
BWO	31,14	0,55	0,004	11	16
BWO/HC MF	26,92	0,7	0,01	26	28
BWO/CV MF	26,9	0,7	0,011	28	30
BWO/CNT MF	30,79	0,56	0,006	15	21
BWO/CVH8 MF	30,17	0,58	0,013	35	47
BWO/HC SH	26,5	0,72	0,012	32	34
BWO/HC5 SH	30,95	0,55	0,017	46	64
BWO/CV SH	30,56	0,56	0,008	20	21
BWO/CV5 SH	31,67	0,53	0,017	46	65
BWO/CNT SH	28,95	0,62	0,006	17	21
BWO/CVH8 SH	27,84	0,66	0,009	23	27



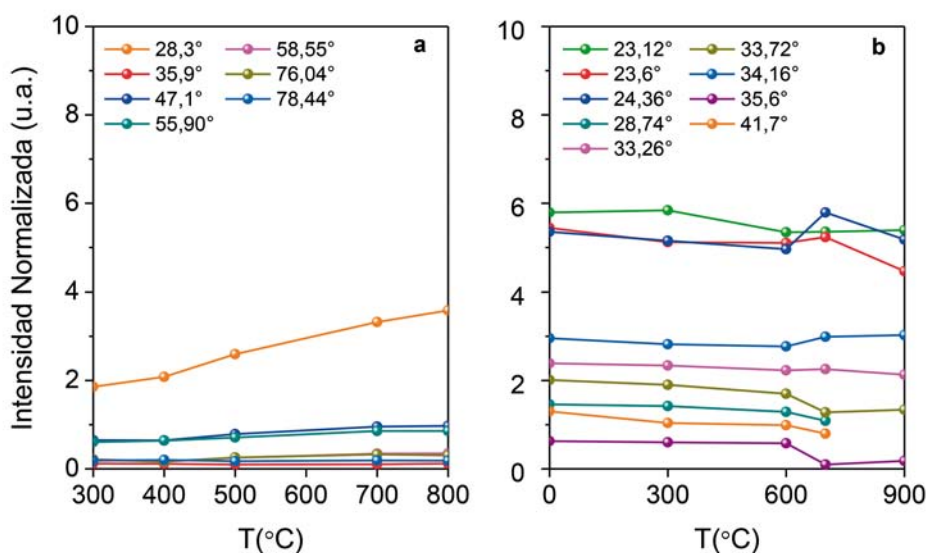
**Figura AII.3.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de los fotocatalizadores WO<sub>3</sub>/C sintetizados: a) Mezcla física con los materiales HC, CV y CVH8 (serie MF) y b) Mezcla física con CNT (serie MF).



**Figura AII.4.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  de los fotocatalizadores  $\text{WO}_3/\text{C}$  sintetizados por síntesis hidrotermal (serie SH).

**Tabla AII.3.** Parámetros texturales para los fotocatalizadores mixtos  $\text{WO}_3/\text{C}$ , obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$

MUESTRA	$E_o$ (kJ/mol)	L (nm)	$V_{\text{MICROPOROS}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{dr}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{mi}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{WO}_3$ mon	22,22	1,00	0,003	7	5
$\text{WO}_3/\text{HC}$ MF	27,13	0,69	0,005	13	14
$\text{WO}_3/\text{HC5}$ MF	22,95	0,93	0,013	34	27
$\text{WO}_3/\text{CV}$ MF	25,03	0,79	0,007	18	17
$\text{WO}_3/\text{CV5}$ MF	24,71	0,81	0,013	34	32
$\text{WO}_3/\text{CNT10}$ MF	21,32	1,09	0,008	20	14
$\text{WO}_3/\text{CVH8}$ MF	24,55	0,82	0,013	35	32
$\text{WO}_3/\text{CVH85}$ MF	28,77	0,62	0,010	26	32
$\text{WO}_3/\text{HC}$ SH	32,22	0,52	0,010	26	38
$\text{WO}_3/\text{CV}$ SH	33,38	0,49	0,008	20	31
$\text{WO}_3/\text{CNT}$ SH	35,80	0,44	0,008	20	34
$\text{WO}_3/\text{CVH8}$ SH	33,99	0,48	0,012	31	50



**Figura AII.5.** Evolución de la intensidad normalizada de los picos de los difractogramas de a)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y b)  $\text{WO}_3$  mon con la temperatura de calcinación.

**Tabla AII.4.** Evolución del tamaño del cristal con la temperatura de calcinación.

BWO		WO <sub>3</sub>	
Temperatura de calcinación (°C)	Tamaño del Cristal (nm)	Temperatura de calcinación (°C)	Tamaño del Cristal (nm)
0	8,56	0	25,95
300	8,96	300	25,95
400	11,67	600	25,95
500	21,40	700	29,94
700	42,81	900	38,93
800	42,81		

A horizontal rectangular banner with a background image of water splashing, creating a crown-like shape. The water is a vibrant teal or turquoise color. The text is overlaid on the left side of the banner.

**ANEXO III**  
**PUBLICACIONES**







Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata)

## Boosting the visible-light photoactivity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> using acidic carbon additives



Rocio J. Carmona<sup>a</sup>, Leticia F. Velasco<sup>b</sup>, M. Carmen Hidalgo<sup>c</sup>, José A. Navío<sup>c</sup>,  
Conchi O. Ania<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> ADPORA Group, Instituto Nacional del Carbón (INCAR), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> Dpt. Chemistry, Royal Military Academy, Renaissanceaan 30, 1000 Brussels, Belgium

<sup>c</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 February 2015

Received in revised form 13 April 2015

Accepted 12 May 2015

Available online 21 May 2015

#### Keywords:

Nanoporous carbons

Heterogeneous photocatalysis

Visible light

Bismuth tungstate

### ABSTRACT

We have explored the role of the physicochemical properties of carbon materials as additives to bismuth tungstate on its structure, optical properties, and photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B under visible light. For this purpose, C/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybrid composites were prepared following two different routes: (i) physical mixture of the catalyst components, and (ii) one-pot hydrothermal synthesis of the semiconductor in the presence of the carbon additive. Three carbons with different properties were selected as additives: biomass-derived activated carbon, carbon nanotubes and carbon spheres obtained from polysaccharides. Data has shown the outstanding role of the acidic/basic nature of the carbon additive, and of the synthetic method on the photocatalytic performance of the resulting composites. For a given additive, the degradation rate of RhB is greatly improved for the catalysts prepared through a one-step hydrothermal synthesis, where there is low shielding effect of the carbon matrix. Carbon additives of acidic nature boost the surface acidity of the hybrid photocatalyst, thereby enhancing the photodegradation of RhB under visible light via a coupled mechanism (photosensitization, semiconductor photocatalysis and carbon-photon mediated reactions).

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Triggered by the low photonic efficiency of common semiconductors under visible light, many research efforts are currently being conducted on developing novel photocatalysts with enhanced activity, aiming at achieving a more efficient use of sunlight for its application in several fields such as environmental remediation or energy conversion [1,2]. Among others, bismuth-based materials and particularly Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> have revealed as suitable alternatives to widespread used TiO<sub>2</sub> [3–5]. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> has a layered structure with perovskite-like slabs of WO<sub>6</sub> and [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> layers, shows good light absorption properties in the visible range and has been found to present good photocatalytic activity for organic compounds and dyes degradation under visible light irradiation [4–7]. However, the physical features of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (surface area, morphology, particle size, crystallinity) and hence its photoactivity and stability under illumination are strongly affected by the synthesis

method [4–7], constituting a major drawback of this material. Thus, improving its photocatalytic activity and stability is still needed to efficiently exploit its potentialities.

On the other hand, carbon materials have been successfully used – either as additives or porous supports to semiconductors – in a number of photoassisted reactions [8–10]. Carbon/semiconductor composites display superior photocatalytic performance than bare semiconductors, and overcome the operational drawbacks associated to the recovery and reuse of nanosized catalyst powders [11]. The origin of the increased photoconversion yields of carbon/semiconductor catalysts depends on the nature of the carbon additive (e.g., nanoporous carbons, nanotubes, graphene), and has been mostly discussed in terms of: (i) the enhanced visible light absorption of the carbon component, (ii) an enhanced mass transfer due to adsorption in the porous support, and (iii) strong interfacial electronic effects between certain carbon nanostructures and the semiconductor [8–10].

Recent investigations including our own have reported that the photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> can be enhanced by the use of certain amounts of carbon additives [12,13], although the effect of the carbon component has been barely addressed. Also, we

\* Corresponding author. Tel.: +34 985 118846; fax: +34 985297662.

E-mail addresses: [conchi.ania@incar.csic.es](mailto:conchi.ania@incar.csic.es), [conchi@incar.csic.es](mailto:conchi@incar.csic.es) (C.O. Ania).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.011>

0926-860X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

have recently demonstrated the intrinsic photoactivity of several semiconductor-free nanoporous carbons under UV and visible light [14,15], and their ability to photogenerate O-radicals as the key aspect to achieve high photooxidation conversions of pollutants in aqueous solution [16].

Knowing this, the objective of this work was to provide a deep insight in the photocatalytic performance of hybrid  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /carbon composites by exploring the role of the carbon additive. The novelty of this work is to clarify the effect of the characteristics of the carbon additive, in terms of structure, porosity and surface chemistry. Our results provide new insights on the photodegradation mechanism of a dye using  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /carbon catalysts, and highlight the outstanding importance of the synthetic route followed for the incorporation of the carbon additive on the performance of the composite.

To achieve this goal our approach consisted on the synthesis of carbon/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composites using carbon materials with different physicochemical properties (nanotubes, spheres and nanoporous carbon). All of them are also characterized by a non-negligible intrinsic photochemical activity under UV light [15,17,18]. To obtain a deeper knowledge of the C/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composites, catalysts were prepared following two different approaches: (i) physical mixture of the components, and (ii) through a one-pot route consisting on carrying out the hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  in the presence of the carbon additive. Rhodamine B was selected as model compound representing a recalcitrant dye frequently found in wastewater.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials synthesis

$\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) was prepared by following a hydrothermal procedure described elsewhere [12]. Briefly, about 0.01 mol of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 10 mL of glacial acetic acid, and the stoichiometric amount of the tungsten precursor (0.005 mol of  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were dissolved in 90 mL of distilled water. These

two solutions were finally mixed to form a white suspension ( $\sim\text{pH}$  2), kept under stirring for 30 min, and then transferred into a Teflon lined stainless steel autoclave. The hydrothermal treatment was performed at 140 °C for 20 h. The yellowish precipitate was then filtered, repeatedly washed and dried overnight at 120 °C. An aliquot of the powders was calcined at 300 °C for 4 h (labeled as calc.).

For the preparation of the composites, a weight ratio of 2% was selected based on our previous studies [12]. As mentioned, two synthetic approaches were envisaged for the incorporation of the carbon additive to the semiconductor: (i) physical mixture of the carbon and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  powders (series PM) in a mortar, and (ii) through a one-pot route adding the carbon material to the precursors mixture for the preparation of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (series HS). For the latter, the suspension of carbon material + BWO precursors was sonicated for 15 min and kept under stirring for other 15 min to allow a good dispersion before the hydrothermal treatment. The obtained powders displayed from brownish to grey color depending on the nature of the carbon additive and on the synthesis conditions (Fig. 1). The hybrid composites were labeled as BWO/X -being X the corresponding acronym of the carbon material used as additive-, followed by the indication of the synthetic route (either PM or HS).

The catalysts of the HS series were neither calcined (in air) nor annealed (inert atmosphere) above 120 °C, to avoid modifications of the carbon component arising from burning-out and/or oxidation reactions. Indeed, it is well known that carbon materials prepared through a low temperature profile (i.e., sample CS) are very prone to oxidation in air at temperatures above 200 °C, and that the composition of highly functionalized carbons (i.e., samples CL and CS) can be easily modified upon thermal annealing (see Figure S1 in the Electronic Supporting Information, ESI).

Several carbon additives with varied physicochemical and structural characteristics were selected in this study: a nanoporous activated carbon prepared by chemical activation of a lignocellulosic precursor (sample CL), carbon spheres prepared by hydrothermal carbonization of polysaccharides (sample CS), and commercially available multiwall carbon nanotubes (sample CNT,



Fig. 1. Images of hybrid catalysts prepared by incorporation of the carbon additive before the hydrothermal synthesis of the semiconductor (series HS) or by physical mixture of the carbon and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  powders (series PM).

Nanocyl, average nanotubes diameter 9.5 nm, average length 1.5 mm, carbon purity was 90%; see also [www.nanocyl.com](http://www.nanocyl.com)). Further details on the carbon additives (Raman and XRD spectroscopies) are compiled in Table 1 and Figures S2 and S3.

In a typical synthesis of the carbon spheres, about 250 mL of 0.5 M glucose solution was placed in a 400 mL Teflon-lined autoclave, and maintained at 180 °C for 10 h 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. All the carbon materials were previously washed in distilled water in order to eliminate impurities. Selected characteristics of the carbon materials are shown in Table 1.

## 2.2. Characterization of the catalysts

The porosity of the samples was characterized by measuring the N<sub>2</sub> adsorption isotherms at –196 °C in a volumetric analyzer (ASAP 2020, Micromeritics). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca. 10<sup>–3</sup> Torr) at 120 °C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area, S<sub>BET</sub> and total pore volume, V<sub>total</sub>; micropore volume was analyzed using the Dubinin–Radushkevich formalism (V<sub>micro</sub>) [19]. Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. The hydrophobic/hydrophilic nature of the materials was characterized by the determination of the surface pH and proton binding curves by potentiometric titration. Briefly, subsamples of the initial materials (~0.125 g) were added to NaNO<sub>3</sub> (10 mM, 50 mL) and equilibrated under stirring overnight. The suspensions are acidified in 0.1 M HCl until pH 3 and titrated with 0.1 M NaOH up to pH 11 using an automatic analyzer. During the titration the suspension was purged with N<sub>2</sub> to eliminate the influence of atmospheric CO<sub>2</sub>. The experimental data was transformed into proton binding curves, Q(H<sup>+</sup>), representing the total amount of protonated sites [20]. The morphology of the samples was characterized by scanning electron microscopy recorded using a FE-SEM apparatus (QuantaSEM, FEI), with metallic coating of the samples to obtain high quality images. The crystalline phase composition and degree of crystallinity of the samples were estimated by X-ray diffraction (XRD), using a Bruker instrument (D8 Advance) operating at 40 kV and 40 mA and using CuKα (0.15406 nm) radiation. Crystallite sizes of the different phases were estimated from the line broadening of the corresponding XRD peaks by using the Scherrer equation  $\tau = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ , where  $\lambda$  is the wavelength of the incident X-rays,  $\beta$  is the full width at half maximum height in radians, and  $\theta$  is the diffraction angle. The optical features of the catalysts were determined by UV–vis diffuse reflectance spectroscopy, recorded

on a Shimadzu spectrometer (UV-2501) equipped with an integrating sphere and using BaSO<sub>4</sub> as a blank reference. Measurements were recorded in the diffuse reflectance mode (R) and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient through the Kubelka–Munk function, F(R<sub>∞</sub>).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out in a SPECS spectrometer, using Mg Kα radiation (150 W, 10 kV, 1253.6 eV) and a multichannel detector for the analysis of the core level signals of Bi 4f, W 4f, O 1s and C 1s. Binding energies for the high resolution spectra were calibrated by setting C 1s to 284.6 eV. CasaXPS software package was used for acquisition and data analysis; during data processing, a Shirley-type background correction was applied to the signal, and recorded spectra were fitted using Gauss–Lorentz functions, in order to determine the binding energy of the different element core levels more accurately. The assignment of the distinct surface groups was performed upon the binding energies according to literature [21].

## 2.3. Photodegradation runs

The photocatalytic activity of the samples was evaluated towards Rhodamine B (RhB) photooxidation in water using a batch reactor (250 mL) illuminated with an Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) with sunlike radiation spectrum (the incident photon flux on the solution as measured by chemical actinometry [22] was 3.7 × 10<sup>–6</sup> Einsteins/s). All prepared catalysts were gently homogenized in a mortar before being dispersed into the solution. Before each experiment, a catalysts loading of 1 g/L was settled in suspension with a RhB solution and allowed to equilibrate under stirring and darkness until no further adsorption took place (between ca. 2 and 12 h), and hence the concentration of RhB from solution was constant (ca. 10 ppm). A constant oxygen flow of ca. 35 L/h was maintained in the solution during the photocatalytic runs. The photocatalytic reaction was followed by the evolution of RhB concentration and N-deethylated intermediates by spectrophotometry and HPLC provided with a diode array detector (C18 reverse phase column, mobile phase water (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM)/methanol H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH = 35:65 (v/v), flow rate of 0.8 mL/min, injection volume 50 mL). Aliquots of ca. 2 mL were removed periodically during the experiments and filtered (0.45 mm membrane filter) before measurement. Total organic carbon was followed also by means of a TOC analyzer (Shimadzu TOC VCPH).

The stability of the carbon phase in the composites during the photodegradation reaction was confirmed by characterizing aqueous dispersions of the composites exposed to 2 h of irradiation in the absence of RhB, with no evidences of changes in the

**Table 1**  
Main structural, textural and physicochemical parameters of the studied materials obtained from gas adsorption data, XRD and elemental analysis.

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>–1</sup> )	V <sub>total</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>–1</sup> )	V <sub>micro</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>–1</sup> )	Surface pH	d <sup>c</sup> (nm)	Band gap (eV)
BWO/CS PM	28	0.104	0.008	5.5	10.6	2.68
BWO/CL PM	39	0.089	0.013	4.8	9.7	2.76
BWO/CNT PM	33	0.131	0.011	5.9	10.5	2.47
BWO/CS HS	41	0.106	0.013	4.6	8.3	2.84
BWO/CL HS	43	0.123	0.014	4.5	8.8	2.86
BWO/CNT HS	45	0.131	0.014	4.6	8.9	2.86
BWO calc	28	0.086	0.007	5.7	9.9	2.90
BWO non calc	33	0.08	0.01	4.9	9.1	2.89
CS	8	0.014	0.001	4.3	–	–
CL	1280	1.03	0.27	3.6	–	–
CNT	298	2.09	0.20	8.6	–	–

<sup>a</sup> Evaluated at p/p<sup>0</sup> = 0.9.

<sup>b</sup> Evaluated by DR method.

<sup>c</sup> Crystallite size evaluated from XRD data.

composition or the structure of the carbon component detected by XRD and XPS analysis (Table S1, Figure S4).

### 3. Results and discussion

The choice of the nanoporous carbons selected in this work for the preparation of the semiconductor/carbon photocatalysts was based on our previous studies reporting their intrinsic photochemical activity towards phenol photooxidation and their ability to generate radicals when exposed to UV light [14–18]. We herein describe their use as additives to BWO and discuss the effect on the catalytic performance of hybrid BWO/carbon composites under visible light for the degradation of a dye.

#### 3.1. Structural and textural characterization of the materials

A detailed characterization of the synthesized composites and the as-received carbon materials was carried out before the photocatalytic runs. Fig. 2 shows the XRD patterns of the photocatalysts; the diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  were well indexed to the rusterite phase (JCPDS 39-0256, orthorhombic phase), constituted of a layered structure containing  $\text{WO}_6$  octahedra and  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules [23]. For the composites of the HS series, no evidences of diffraction peaks corresponding to  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  or  $\text{WO}_3$  were observed, indicating the complete hydrolysis and assembly of the BWO precursors when the carbon component was present in the reaction medium. No other reflections associated to carbon phases (either amorphous or ordered) were seen in any of the XRD patterns of the composites. This is somehow expected due to the low amount of carbon additive (ca. 2 wt.%) used in the preparation of the composites and their high dispersion in samples. However, the carbon additives themselves presented very different patterns pointing out the differences in their structural order (following the sequence: CNT > CL > CS, see Figure S3).

The line widths of the diffraction peaks were broad in all the samples, indicating small crystalline domain sizes. Crystallite size values obtained from the Scherrer's equation applied to the 131 plane (Table 1) were ~10 and 9 nm for pristine calcined and non-calcined  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , respectively, and are in agreement with previous

studies [4–7,12,23]. As expected, the crystallinity was barely modified for the composites prepared by physical mixture (Table 1). On the other hand, slight changes are visible for the series HS, with values ranging between 8.1 and 8.9 nm indicating a distortion of the lattice of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  when the synthesis of the semiconductor is carried out in the presence of the carbon additive. This effect was more remarkable for sample BWO/CS, prepared using carbon spheres from polysaccharides as an additive. Interestingly, similar results have been reported for carbon/BWO composites prepared using glucose as carbon precursor and showing much higher carbon contents [24].

Concerning morphology, bismuth tungstate nanostructures are highly dependent on the synthesis conditions (ca. solubility of the precursors, solution pH, surfactants as modifiers, temperature profile, time) [25], and many different shapes and topologies (nanorods, lamellar, octahedral, nanocages) have been reported. SEM images in Fig. 3 showed that in our experimental conditions  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  consists mainly of flower-like shaped nanoparticles, with particle sizes ranging from 3 to 8 microns. Comparatively, the calcination of the semiconductor (PM vs HS) did not modify either the particle size or the shape of the particles (Fig. 3). When the synthesis was carried out in the presence of the carbon additives (series HS), the 3D flower-like morphology was well-preserved, although the particle size was reduced (ca. 1–3 micron). This shows that the presence of the carbon does not affect the crystal growth rate of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  and the aggregation of the clusters during the hydrothermal treatment, as opposed to other studies reporting self-assembling of the BWO particles (nanoplate and sheet-shaped like morphologies) due to the incorporation of the carbon phase [12,13]. We attribute this to the differences in the morphology of BWO and the carbon content, and to the fact that the average particle size of all carbon additives was smaller than that of BWO nanoparticles (Fig. 3 and Fig. S5). The homogeneous dispersion of the additives within the matrix of the semiconductor in the HS series was confirmed by SEM images. Only in the case of BWO/CNT the SEM micrographs allowed to distinguish bundles of carbon nanotubes between the sheets of the flower-like nanoparticles of the semiconductor (Fig. 3).

The main textural parameters of the samples compiled in Table 1 show important textural differences between them. Data

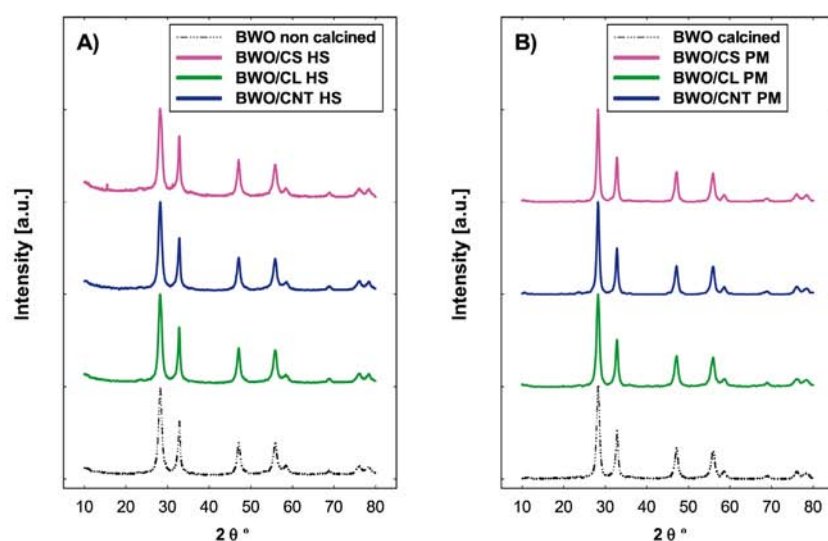


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the prepared catalysts. Diffractograms have been shifted for clarity.

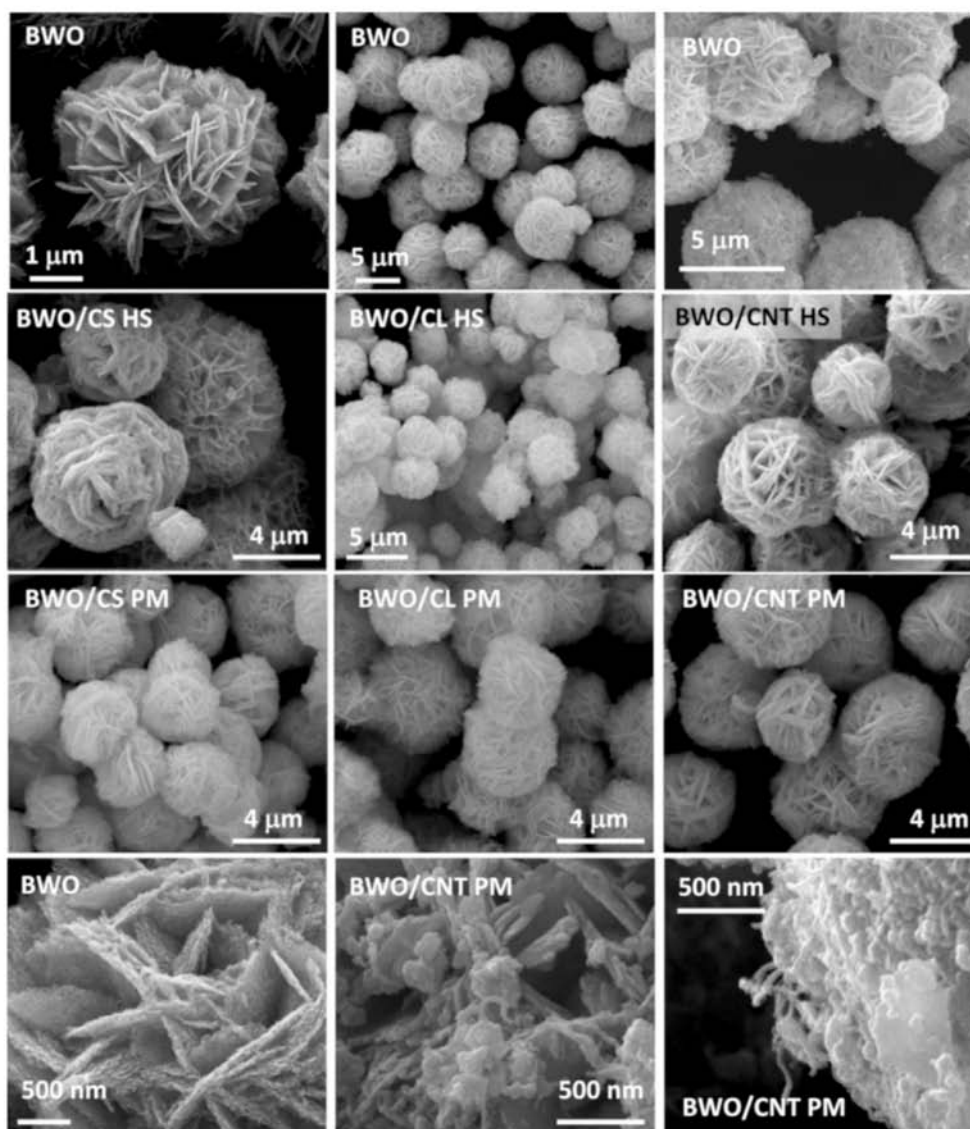


Fig. 3. SEM images of the catalysts.

corresponding to the carbon materials used as additives is also included for clarity. All the composites displayed type II adsorption isotherms (Figure S6) characteristic of materials with a poor porous development. Only in the case of BWO/CL the isotherms present a somewhat microporous character, inherited from the large porosity of carbon CL. The increase in the gas uptake at relative pressures above 0.8 observed for all the samples is typically associated to either interparticle condensation (in the case of nanosized particles and/or bundles of carbon nanotubes), or to the presence of intraparticle mesoporosity. Given the relatively large particle size of the catalysts (Fig. 3), interparticle condensation has been

discarded, and the hysteresis loop is attributed to the condensation in the voids of the petals of the flower-like particles.

The main textural parameters (surface area and pore volume) of the composites prepared by physical mixture followed the expected trend as the experimental values match the stoichiometric calculations (theoretical) considering the loading of the carbon and the porosity of both precursors. This is reasonable considering that both – surface area and pore volume – are extensive magnitudes. In contrast, surface areas and micropore volumes of the samples prepared by the one-pot procedure were slightly larger than those of the PM series (Table 1). This suggests that the

incorporation of the carbon particles inside the layered structure of  $\text{WO}_6$  octahedra and  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  units gives rise to intraparticle voids seen in the nitrogen adsorption data (despite no changes were observed in the crystallinity).

### 3.2. Acid/base characterization of the catalysts

Additional differences were observed in the acidic/basic nature of the catalysts, as determined by the surface pH (Table 1) and the proton binding curves (Fig. 4). First of all, the higher acidic character of the non calcined bare semiconductor, based on the surface pH values should be pointed out. This effect cannot be attributed to the excess of acetic acid used in the synthesis as all the samples were extensively washed with distilled water (ca. 300 mL), thus is linked to hydroxyl groups on the surface of BWO that would be removed during the calcination step. The effect of the nature of the carbon additives is also noticed in the composites, as those based on acidic CS and CL carbons display a lower pH than the sample prepared using the CNT – of basic nature – as additive (Table 1). Besides, the composites prepared by the one-pot route are comparatively more hydrophilic than those prepared by physical mixture, regardless the carbon additive.

Further insight on the acidic/basic properties of the catalysts was obtained by potentiometric titration, a very useful technique for determining the status of the catalyst's surface in aqueous solution [20,26]. Fig. 4 shows the proton binding curves of the catalysts, compared to those of the individual components. Both BWO samples (either calcined or not) displayed a similar pattern with  $Q(\text{H}^+)$  values close to zero up to pH below 8, indicating a zero net and absolute charge due to low adsorption and release of protons from the electrolyte. The slight deviation to negative values of  $Q(\text{H}^+)$  at pH above 8 indicate proton release attributed to distinct hydroxyl and/or oxo groups in several configurations (monodentate, bidentate) [20]. For the composites, it is worth noting that those prepared by physical mixture of the components (series PM) are more positively charged than those of the HS series, in agreement with the less acidic surface pH. Also, the negatively charged surface of the HS series at pH 4–6 indicates the presence of Bronsted acid sites in these catalysts.

The surface composition and chemical states of the catalysts was further investigated by XPS (Table 2 and Figure S7). The spectra of bare BWO displayed the characteristic spin-orbit split of Bi 4f<sub>5/2</sub> and Bi 4f<sub>7/2</sub> signals at 165.3 and 159.9 eV assigned to trivalent bismuth, along with the doublet of tungsten components in W6+ oxidation state at 38.3 and 36.3 eV. These profiles are consistent with those reported for BWO in the literature [21,27,28].

For the composites, the bands corresponding to Bi and W became somewhat broader, particularly for BWO-CS and BWO-CL; we attribute this to a poor surface charging of both samples due to the presence of the poor conductive carbon additive, as opposed to BWO-CNT. Interestingly, the binding energies for Bi and W in the composites shifted towards lower values, indicating a subtle change in the chemical environment of these elements upon the incorporation of the carbon additives. The downward shift indicates

a reduction of the local charge in the metallic atoms, suggesting the formation of a carbon-semiconductor heterojunction. This was not observed in the PM series, confirming the enhanced contact of both components during the one-pot synthesis (as opposed to physical mixture).

The analysis of the O1s core spectra signals was not performed due to the high density of O-groups in the carbon additives, that lead to the overlapping of the peaks assigned to metal-oxide and metal-OH environments (at 530.9 and 531.9 eV for Bi and W) with those assigned to C=O and C–O moieties (in the range of 531–532 and 532.5–533.5 eV) in the carbons.

### 3.3. Optical properties of the catalysts

The optical properties of the samples were also explored by UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (Fig. 5). Commercial  $\text{TiO}_2$  (P25, Evonik) with anatase/rutile structure is also shown as reference. The spectrum of BWO presented the characteristic absorption sharp edge above 400 nm (the onset wavelength estimated at the intersection of the extrapolated linear segments of the absorption edge at maximum reflectance and the photon energy axis was ca. 385 nm; see example in Figure S8) of Bi-containing oxides [28] due to the transitions from the O2p and Bi6s hybrid orbitals to the W5d and Bi6p orbitals. The calcination of the bare semiconductor did not change its optical response or band gap.

At converse, the incorporation of the carbon additives modified the optical properties of BWO despite the low amount used. Regardless the synthesis route, all the BWO/C composites showed a pronounced increase in the absorption between 450 and 800 nm (visible range). This can be attributed to either the presence of photo-sensitive functional groups on the carbon matrix [29] or to the reduced reflectivity introduced by black samples [30,31]. Indeed, the light absorption of the BWO/C composites above 450 nm followed the order: CNT > CL > CS, which matches the thermal history of the carbon materials (CNT were synthesized at 700 °C, CL at 650 °C and CS at 180 °C). Thus the more evolved carbon has the higher light absorption in the visible range. This was also observed in the color of the composites (Fig. 1), darker for CNT than CL or CS; this effect was more remarkable for HS, but can be also clearly observed in the PM series.

Interestingly, the differences detected in the color of the composites for the PM and HS series are in agreement with the diffuse reflectance spectra. Beside the above-mentioned reduced reflectivity of dark samples, the sharp absorption threshold around 400 nm characteristic of BWO is well defined for all the composites prepared by physical mixture of the components, as well as for sample BWO/CNT HS (Fig. 5). In contrast, samples BWO/CS HS and BWO/CL HS show a distinct curvature in the adsorption profile above 445 nm (see arrow in Fig. 5). The smooth increasing slope between 445 nm and up to maximum reflectance of both samples, contrasts with the sharp absorption cut-off of BWO,  $\text{TiO}_2$  and BWO/CNT samples. A somewhat similar trend is observed for BWO/CS PM although the curvature appears at higher wavelength, above 550 nm. Similar results on the visible light harvesting properties of carbon materials prepared from renewable precursors have been reported in the literature [29]. Furthermore, it should be noted that these three materials presented a lighter color (Fig. 1). We attribute this behavior to the highly functionalized surface of CS and CL carbons (Table 1 and Fig. 4), hence suggesting the presence of photo-sensitive functional groups.

These changes in the surface chemistry would induce the modifications seen in the diffuse reflectance spectra. We have found a similar pattern for  $\text{TiO}_2$ /carbon and  $\text{WO}_3$ /carbon composites (data not shown) when the carbon additive is highly functionalized, confirming this premise [32,33]. This behavior is expected to lead to modifications of the fundamental process of electron/hole

**Table 2**  
Surface concentration of elements (in at.% from XPS analysis) in the catalysts prepared through the one-pot synthesis (HS series) and chemical shift of the Bi 4f core level versus bare BWO.

	BWO	BWO/CS HS	BWO/CL HS	BWO/CNT HS
Bi (at.%)	21.4	21.0	20.8	21.24
W (at.%)	10.1	7.2	7.0	7.1
C (at.%)	1.6	38.1	44.9	27.6
O (at.%)	66.9	33.7	27.3	44.9
Chemical shift Bi 4f (eV)	–	0.1	0.3	0.2
Position Bi 4f (eV)	159.9	159.8	159.6	159.7

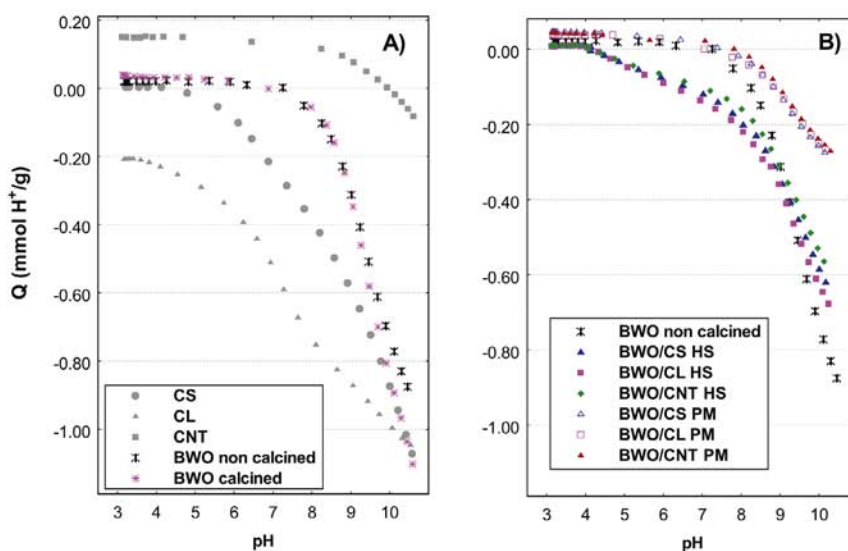


Fig. 4. Proton binding curves of the carbon materials, bare semiconductors and hybrid composites.

pairs photogeneration and/or recombination upon irradiation of the composites.

Band-gap energies were calculated by plotting  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/n}$  against  $h\nu$  (best fitting was obtained for  $n=1/2$  characteristic of direct allowed transitions), and the corresponding values are shown in Table 1. Values for bare BWO and the composites were close to those reported in the literature for other carbon/ $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  materials [12,13,24,28]. It should be noted that the band gap values obtained for the HS series are close to those of bare BWO and similar between them, with a negligible effect of the carbon component. In contrast, for the PM series, the band gap is reduced compared to

BWO, being the effect more remarkable for the composite incorporating carbon nanotubes (ca. the darkest carbon additive).

### 3.4. Photocatalytic experiments

#### 3.4.1. Dark adsorption

Given the porosity of the BWO/C catalysts (Table 1) inherited by the carbon additives, we initially investigated the uptake of RhB on the carbon materials under dark conditions. This would enable to discriminate between the removal of the pollutant due to

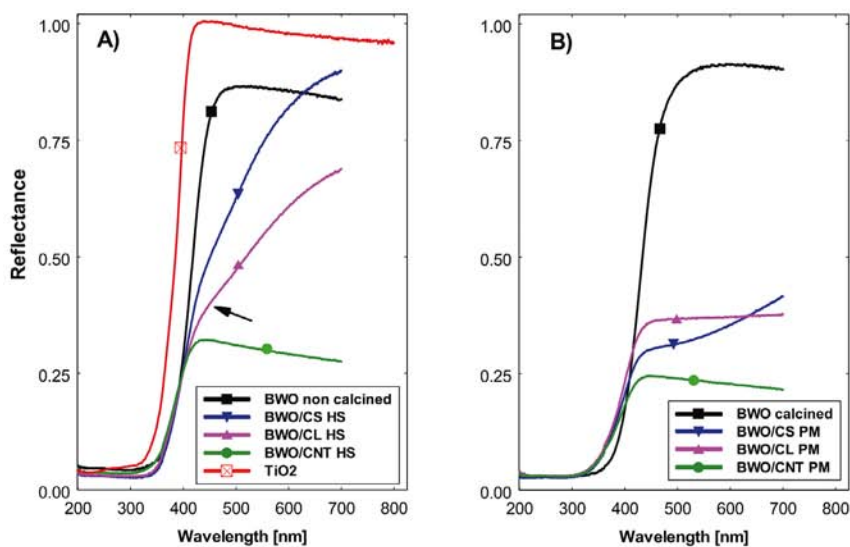


Fig. 5. Diffuse Reflectance spectra of the synthesized catalysts.



adsorption and due to the photooxidation reaction, as both take place simultaneously in porous catalysts.

Adsorption capacities of 110, 370 and 155 mg RhB adsorbed/g were obtained for CS, CL and CNT, respectively. To understand these large differences we must have in mind that the adsorption of ionic dyes as RhB on a porous material depends not only on the porosity of the adsorbent but also on the specific interactions at the adsorbent surface involving the different charged forms. RhB is an amphoteric dye with a permanent positive charge (diethylamino group) and a negative charge upon dissociation of the carboxylic moiety. Under our experimental conditions RhB is in the zwitterionic form in the aqueous solution, with predominance of positive charges. Thus, the uptake of RhB is controlled by the electrostatic interactions between the catalyst surface and the charges of the dye [28,34]. The electrostatic interactions at the solution/solid interfaces also control the preferential orientation of the adsorbed RhB molecules [34,35]: on negative surfaces, RhB is adsorbed by the diethylamino group (positively charged), whereas for positively charged surfaces the preferred adsorption mode is through the carboxylic group of RhB. Knowledge on the adsorption modes of the pollutant on the surface of photocatalysts is of paramount importance as it may determine its photocatalytic degradation pathway [33,36].

Considering the different RhB adsorption capacities of the carbon additives, the photocatalytic runs were carried out on catalysts previously exposed to RhB under darkness, so as to allow the adsorption of the pollutant at equilibrium conditions. Hence the initial concentration of RhB in the solution was adjusted for each BWO/carbon composite so as to obtain the same value at the beginning of the illumination period (after adsorption in the dark).

3.4.2. Rhodamine B conversion

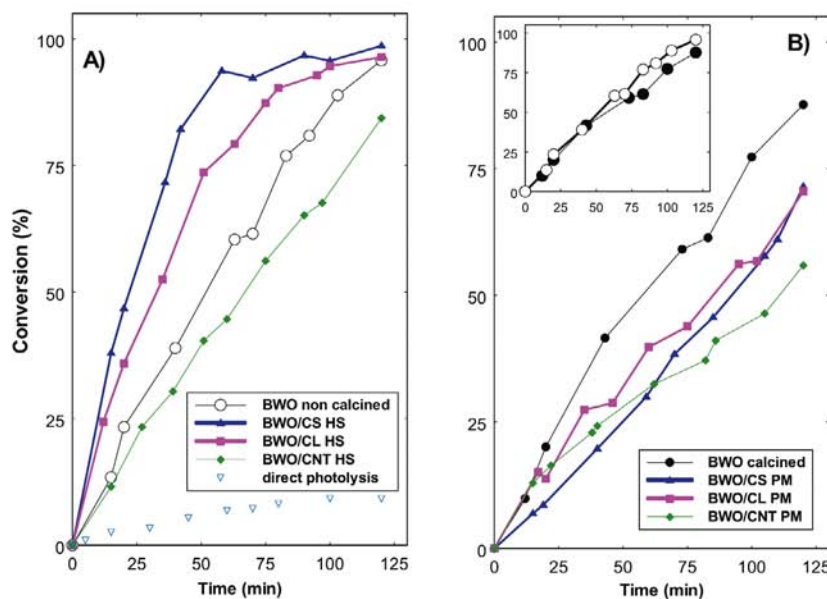
Fig. 6 and Table 3 show the effect of the carbon additive on the photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for the photodegradation of RhB under visible light irradiation in terms of pollutant conversion and

**Table 3**  
TOC values upon 2 h of irradiation of the studied catalysts.

	Initial TOC mg C/L	Final TOC mg C/L	Mineralization (%) [1 - (final TOC/initial TOC)]
RhB direct photolysis	6.8	6.5	4.4
BWO non calcined	6.8	0.3	95.6
BWO/CS HS	6.7	0.1	98.4
BWO/CL HS	8.2	0.3	96.4
BWO/CNT HS	6.2	1	83.9
BWO calcined	7.0	1.2	83.6
BWO/CS PM	8.0	2.3	71.4
BWO/CL PM	6.1	1.8	70.5
BWO/CNT PM	5.8	2.6	55.6

mineralization (evaluated by the TOC values) from the solution. First of all, it should be pointed out that degradation of RhB by direct photolysis was very low under our irradiation (Fig. 6), with an overall mineralization below 5% (Table 3). Also, it is observed that the calcination of the semiconductor has a small effect on the conversion of RhB (Fig. 6, inset); conversions at short times are similar, but the calcined sample showed a less steep profile after 60 min suggesting that the degradation is gradually slowed down after some time, likely as a result of the simultaneous degradation of the intermediates along with that of RhB itself. This contrasts with the similar morphology and crystallinity of both samples (Table 1), and points out that the slight differences in surface acidity and porosity are important in the photocatalytic properties of BWO [37–39].

Secondly, with the exception of BWO/CNT, the conversion of RhB was enhanced for the composites prepared by incorporation of the carbon additive before the hydrothermal synthesis of the semiconductor (series HS). The superior photocatalytic activity of BWO/carbon composites with nominal carbon contents between 0.5 and 25 wt.% has been reported for other additives (e.g., activated carbons, graphene or glucose-derived carbons) [12,13,24]. In our case the effect was very pronounced for BWO/CS, particularly within the first 60 min of illumination leading to almost full RhB



**Fig. 6.** Rhodamine B conversion upon visible light irradiation of the catalysts prepared by incorporation of the carbon additives before the hydrothermal step (A) and by physical mixture of the powders (B). (inset) effect of the calcination treatment on the bare semiconductor.

conversion. Nonetheless, the overall conversion and mineralization after 2 h of irradiation was quite similar for all the samples. It is interesting to note that BWO/CNT composite showed lower catalytic activity than bare BWO, also displaying the lowest mineralization extent (Table 3). This shows that despite the high electron mobility of carbon nanotubes (that would anticipate a lower recombination of the photogenerated exciton), their use as additives to semiconductors does not grant a superior photocatalytic performance of the resulting composites. In our case, we believe this is attributed to the strong light absorption of the nanotubes, as revealed by the poor optical features of the composite shown in Fig. 5.

Comparatively, a poor photocatalytic activity was obtained for the composites prepared by physical mixture of the precursor's powders, regardless the carbon material. Conversions below 70% were obtained for all the samples, far below those of BWO, and the effect is noticed at short illumination periods. This contrasts with the wide number of studies (including our own) on other semiconductor/carbon composites prepared by physical mixture where the effect of the carbon additive is quite the opposite [8–11]. We attribute this to the large particle size of BWO (Fig. 3) compared to usually nanometric size of other semiconductors, that would limit the contact between the carbon particles and the semiconductor. All this points out the importance of the synthetic method followed to build an effective interface between the carbon and semiconductor particles and to achieve a superior photocatalytic performance with a given photocatalysts.

### 3.4.3. Intermediates speciation and/or degradation mechanism

Regarding intermediates, the evolution of the N-deethylated compounds for the HS series of catalysts is shown in Fig. 7. The concentration of poly-N-deethylated compounds ( $DER < DR \sim ER < EER < R$ ) gradually increases with time for all the catalysts; the most N-deethylated intermediate is only detected after 60 min, showing that RhB photooxidation occurs via successive N-deethylation reactions rather than by direct chromophore cleavage [12]. The degradation mechanism follows a similar pattern for the BWO/carbon composites, indicating that the effect of the carbon additive is linked to the kinetics of the photooxidation reaction rather than to a mechanistic change. Indeed, Fig. 7 shows that the rate of the successive N-deethylation reactions is enhanced for BWO/CS and BWO/CL, with almost no intermediates detected after 70–80 min, indicating a high conversion involving the total degradation of RhB (Table 3). At least twice longer times are needed to achieve similar results for BWO and BWO/CNT.

These findings are in good agreement with the preferred adsorption mode of RhB on the surface of the catalysts, as discussed above. Under our experimental conditions, the surface of the composites of the HS series is negatively charged (Fig. 4b), thus RhB is preferentially adsorbed by the diethylamino group (positively charged) [34,40]. Consequently, the degradation of RhB is favored by the attack of the active oxygen species generated nearside the adsorption sites to the auxochromic  $C_2H_5$  groups of RhB, inducing the deethylation of the alkylamino moiety. This is supported by the marked gradual hypsochromic shift in the UV-vis spectra of the aqueous dye solution (an example of the progress in the photocatalytic degradation of RhB by a catalyst of the HS series is presented in Figure S9), that is associated to the stepwise formation of N-deethylated degradation subproducts [34,40]. The strict requirements needed for the N-deethylation process (i.e., formation of the excited state of the dye and transfer of electrons from the dye to the conduction band of the semiconductor) point out the good chemical contact between the catalyst surface and the dye, provided by the incorporation of the acidic carbon additives.

Additionally, the concentration of RhB faded completely after 60 min for BWO/CS and BWO/CL (HS series); this evidences that

N-deethylation is not the only mechanism, as the reaction would then terminate with the formation of the fully N-deethylated intermediate. Based on the RhB conversion and high mineralization values (Table 3), degradation via the chromophore cleavage also occurs simultaneously. This seems plausible as both mechanisms are independent and can proceed side by side (Fig. 8).

In the case of positively charged catalyst's surfaces (sample CNT/BWO HS and the catalysts of the PM series), the preferred adsorption mode of RhB is through the negative charge of the carboxylic moiety; as the relative abundance of negative charges on RhB aqueous solution is low, the interactions with the catalyst surface are lesser (weaker). This partially suppresses the degradation via the deethylation process (although still present as seen in Fig. 7 and Fig. S7), accounting for the lower conversions of these composites. Similar results have been reported for  $TiO_2$  and  $TiO_2/SiO_2$  surfaces, with an accelerated degradation rate for negatively charged surfaces due to successive N-deethylation reactions [34,40].

To further analyze the effect of the nature of the carbon additive we must consider the differences between the catalysts in terms of porosity, composition and acidic nature. First of all, it should be noticed that both RhB and BWO absorb light during the photocatalytic runs [37]. As shown in Fig. 5, BWO absorbs light at  $\lambda < 400$  nm, whereas RhB absorbs in the range 460–600 nm (Figure S9) owing to intramolecular  $\pi-\pi^*$  transitions leading to the formation of an excited state of the dye. Consequently, the photodegradation of RhB can proceed via two different mechanisms: photocatalysis or photosensitization (Fig. 8).

As seen in Fig. 6, direct degradation of RhB upon illumination is very low (ca. below 5%), indicating that degradation via the photosensitized process does not occur in the absence of a catalyst. In the presence of BWO, the excited state of RhB is firstly formed and the photoelectrons are injected into the conduction band of  $Bi_2WO_6$ , where they can be captured by the dissolved oxygen in the solution (preventing the recombination) and leaving holes in the valence band capable of direct oxidation. The succeeding reactions involving oxygen radical species and/or direct hole oxidation would lead to the mineralization of the dye, as seen in Table 3 [29,41]. The photosensitized process would only occur if the interaction between RhB and the surface of the catalysts is strong enough to have an efficient injection of electrons from the dye to the surface of the semiconductor [42–44]. Simultaneously, the photocatalytic process initiated by the light-excitation of  $Bi_2WO_6$  also takes place, leading to RhB degradation; in fact, the light-excited semiconductor reaction is usually a much faster reaction than the photosensitized degradation.

In the case of BWO/carbon composites of the HS series the photosensitized mechanism would be expected due to the chemical and textural characteristics of the catalysts provided by the carbon additives. The high adsorption capacity of the carbon materials and the acidic nature of the composites favor strong interactions between RhB and the photocatalyst surface in acidic materials, which is crucial for an efficient photosensitized process [37]. This would explain why the photooxidation yield obtained for BWO/CNT is similar to that of bare BWO; even though the adsorption capacity on the CNT is not negligible, the interaction between RhB and the photocatalyst surface is weak due to the basic nature of the carbon additive (Table 1 and Fig. 4). Hence, the degradation is expected to occur only via the photocatalytic process. For acidic catalysts as BWO, BWO/CS and BWO/CL, the interaction between the RhB and the acidic sites seems strong enough to promote the photosensitized process, in addition to the photocatalytic one. Furthermore, according to literature, the photosensitized pathway leads to the N-deethylation of RhB, which commensurate with the evolution in intermediates seen in Fig. 7, and confirms the interaction of the catalysts acid sites through the diethylamino group.

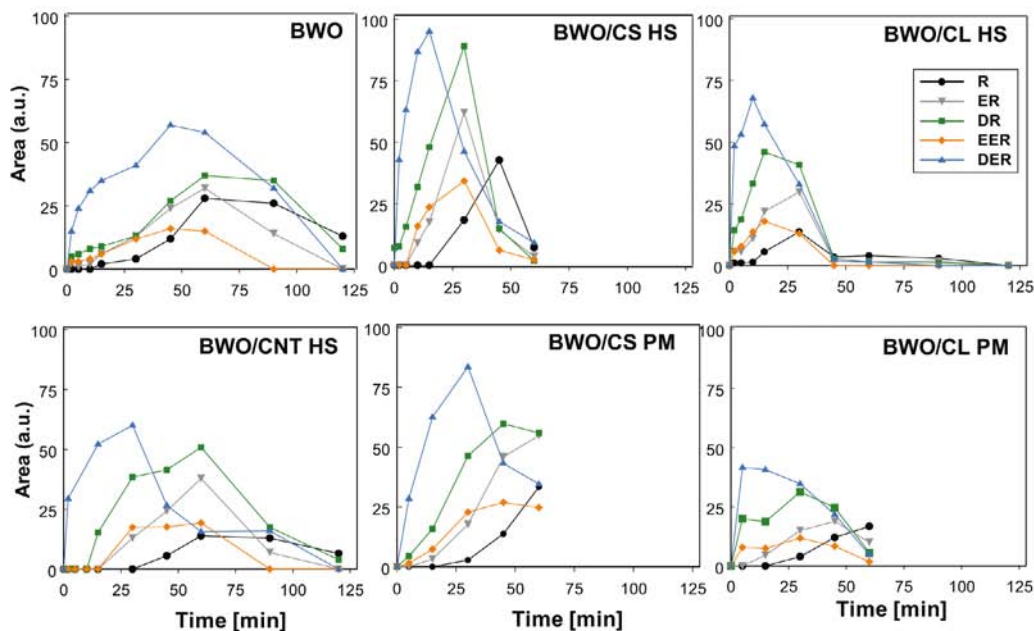


Fig. 7. Evolution of RhB intermediates upon irradiation of the studied catalysts with visible light.

Also, it should be mentioned that the carbon additives herein used showed a non-negligible intrinsic photoactivity under UV–vis illumination due to the ability to photogenerate oxygen radical species [14–16]. The superior activity of the hybrid BWO/carbon composites studied could also be partly boosted by the carbon-photon interactions, as they are capable of propagate through the material and generate oxygen radical species nearby the adsorbed molecules [14,15]. Thus, similarly to the role of RhB, the carbon additive would act as either a photosensitizer injecting electrons to the semiconductor, or as an electron acceptor (Fig. 8) contributing to enhance the charge separation (due to the delocalization of the electrons in the  $\pi$ -electron density of the graphenic layers) in

a process analogous to that reported for deposited noble metals [45]. The charge separation ability of the carbon additives should be related to their structural and electronic properties, and hence would be favored for the composites incorporating CNT (electrical conductivity values of ca. 13, 0.22 and 0.01 S/cm for CNT, CL and CS, respectively). However, this trend does not explain either the superior activity of BWO/CS and BWO/CL compared to BWO/CNT, or that of HS over PM series, indicating that other factors need to be considered. We attribute the low performance of the composites prepared by physical mixture to the shielding effect of the carbon matrix (Fig. 1 shows the darker color of the PM composites) incorporated outside the semiconductor particles. For the

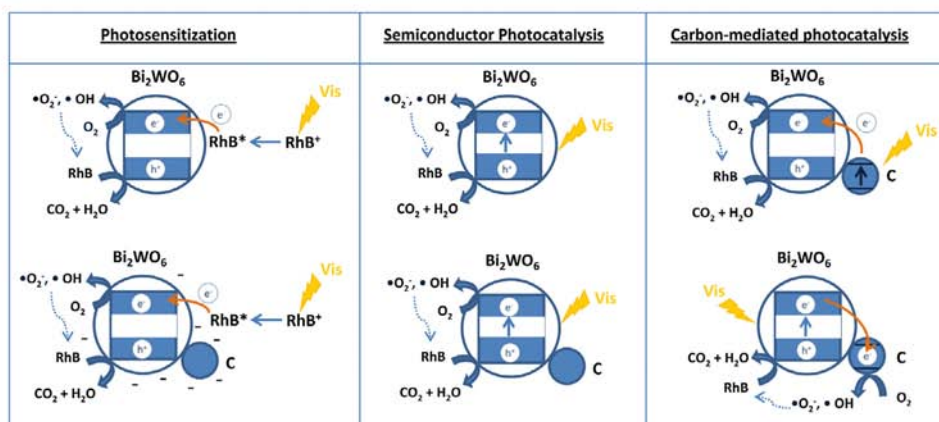


Fig. 8. Schematic representation of the different degradation routes of RhB in the presence of BWO and BWO/carbon photocatalysts.

catalysts prepared by the one-pot route, the carbon particles would be embedded in the core of the semiconductor (Fig. 3), reducing the shielding effect while improving dispersion and contact between both components.

Summarizing, all this points out that the impact of introducing carbon additives in the formulation of semiconductors goes beyond the increased surface area and electron mobility reported in the literature [8,9,29,30]. The carbon material is capable of boosting the surface acidity of the hybrid photocatalyst, thus enhancing the photodegradation of RhB under visible light via a coupled mechanism. The incorporation of only 2 wt.% of CL and CS acidic carbons as additives renders much faster photodegradation kinetics. This is most remarkable bearing in mind that both are amorphous carbons obtained from low-cost precursors, compared to nanostructured and high-cost carbon nanotubes.

#### 4. Conclusions

We have investigated the influence of the properties of carbon additives on the catalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  towards the photooxidation of RhB from solution under visible irradiation. Besides the textural and chemical characteristics of the carbon, the synthetic route chosen to incorporate the additive is important to obtain an effective interface between the catalyst's components, and thus an enhanced photocatalytic performance.

The presence of a low nominal content of carbon additives does not modify significantly the hydrothermal synthesis of the semiconductor: yield, particle morphology or crystallinity remained the same, with just a small shrinkage of the particle sizes. In contrast, noticeable changes are observed in the optical properties of the composites, with an increase in the absorption in the visible range. This effect seems to be linked to the degree of evolution of the carbon additive incorporated.

Regarding the photocatalytic experiments, the degradation of RhB was much faster for those composites prepared through a one-step hydrothermal synthesis than for the ones obtained by physical mixture, where the shielding effect of the carbon matrix was more pronounced. Moreover, the photocatalytic performance of the HT series was higher than for the bare BWO, with the exception of the BWO/CNT composite. The superior photoactivity of the hybrid BWO/CS HT and BWO/CL HT is likely attributed to the formation of carbon-semiconductor heterojunctions and to their acidic nature, favoring the degradation of the pollutant by a photosensitized process, in addition to the photocatalytic one. Also, the superior activity of the corresponding hybrid composites could also be partially due to the carbon-photon interactions leading to the formation of O-radicals.

#### Acknowledgments

The authors thank the financial support of MINECO (grants CTM2014/56770-R and CTQ2011/26617) and PCTI Asturias (Fondos Feder 2007-2013, grant PC10-002). R.J.C. thanks PCTI Asturias for her Severo Ochoa fellowship.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.011>

#### References

- [1] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Interscience, New York, 1989.
- [2] T. Oppelander, *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, reactor concepts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [3] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Reports* 66 (2011) 185–297.
- [4] G. Colón, S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4809–4811.
- [5] J.G. Yu, J.F. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J.B. Wang, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1968–1972.
- [6] C. Zhang, Y.F. Zhu, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3537–3545.
- [7] J.W. Tang, Z.G. Zou, J. Ye, *Catal. Lett.* 92 (2004) 53–56.
- [8] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741–772.
- [9] J.L. Faria, W. Wang, *Carbon materials in photocatalysis*, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, 2009, pp. 481–506.
- [10] C.O. Ania, L.F. Velasco, T. Valdes-Solis, *Photochemical response of carbon materials*, in: J.M.D. Tascon (Ed.), *Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, London, 2012, pp. 521–547.
- [11] 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, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 161–172.
- [12] S. Murcia-López, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Catal. A: Gen.* 466 (2013) 51–59.
- [13] Y.Y. Li, J.P. Liu, X.T. Huang, J.G. Yu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 39 (2010) 3420–3425.
- [14] L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, *Carbon* 50 (2012) 249–258.
- [15] L.F. Velasco, J.C. Lima, C.O. Ania, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 4146–4148.
- [16] L.F. Velasco, V. Maurino, E. Laurenti, C.O. Ania, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 310–315.
- [17] L.F. Velasco, R.J. Carmona, J. Matos, C.O. Ania, *Carbon* 73 (2014) 206–2015.
- [18] L.F. Velasco, Ph.D. Thesis, University of Oviedo, 2012. Available at: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/72354/1/Tesis.Leticia%20Fdez%20Velasco.2012.pdf>.
- [19] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, second ed., Academic Press, Amsterdam, 2014.
- [20] J. Jagiello, T.J. Bandosz, J.A. Schwarz, *Carbon* 32 (1994) 1026.
- [21] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
- [22] H.K. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2105–2146.
- [23] C. Ng, A. Iwase, Y.H. Ng, R. Amal, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 913.
- [24] Y. Cui, L. Huiquan, H. Wenshan, F. Suhua, Z. Liangjun, *Powder Technol.* 247 (2013) 151–160.
- [25] L.W. Zhang, Y.F. Zhu, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 694.
- [26] C. Contescu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, *Langmuir* 9 (1993) 1754–1765.
- [27] L. Yue, S. Wang, G. Shan, W. Wu, L. Qiang, L. Zhu, *Appl. Catal. B: Environ.* 176 (2015) 11–19.
- [28] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* 190 (2005) 22432–22439.
- [29] J. Matos, A. García, L. Zhao, M.M. Titirici, *Appl. Catal. A: Gen.* 390 (2010) 175–182.
- [30] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, C. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 153–160.
- [31] L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28 (2012) 727–738.
- [32] L.F. Velasco, M. Haro, J. Parmentier, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, C.O. Ania, *J. Catalysis* 2013 (2013) Article ID 178512, 9 pp.
- [33] R.J. Carmona, L.F. Velasco, C.O. Ania, *Carbon additives for an enhanced visible light activity of Bi/W/Ti based semiconductors*, *Proceedings of the International Carbon Conference, Korea (2014)* 2 pp. (OR-S10-173).
- [34] H. Gad, A.A. El-Sayed, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1070–1081.
- [35] I. Lopez-Arbeloa, P. Ruiz Ojeda, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 556–560.
- [36] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, *Int. J. Photoenergy* 5 (2003) 209–217.
- [37] Y. Xu, C.H. Langford, *Langmuir* 17 (2001) 897.
- [38] G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2081–2087.
- [39] T. Saison, N. Chemin, C. Chaneac, O. Durupthy, V. Ruaux, L. Mariey, F. Mauge, P. Beaumier, J.P. Jolivet, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5657–5666.
- [40] O. Merka, V. Yarovy, D.W. Bahnemann, M. Wark, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8014–8023.
- [41] P. Wang, M. Cheng, Z. Zhang, J. Saudi, *Chem. Soc.* 18 (2014) 308–316.
- [42] J.B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11957–11964.
- [43] N.A. Anderson, X. Ai, D. Chen, D.L. Mohler, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 14231–14239.
- [44] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1283–1297.
- [45] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 194–199.





# Carbon Materials as Additives to WO<sub>3</sub> for an Enhanced Conversion of Simulated Solar Light

Rocio J. Carmona<sup>1</sup>, Leticia F. Velasco<sup>2</sup>, Enzo Laurenti<sup>3</sup>, Valter Maurino<sup>3</sup> and Conchi O. Ania<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ADFOR Group, Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Oviedo, Spain, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Royal Military Academy, Brussels, Belgium, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Università di Torino, Turin, Italy

## OPEN ACCESS

### Edited by:

Ángel Berenguer-Murcia,  
Universidad de Alicante, Spain

### Reviewed by:

Benjaram M. Reddy,  
CSIR – Indian Institute of Chemical  
Technology, India  
Sotiris Sotiropoulos,  
Aristotle University of  
Thessaloniki, Greece  
Antonio Monari,  
Université de Lorraine, France

### \*Correspondence:

Conchi O. Ania  
conchi.ania@incarc.csic.es

### Specialty section:

This article was submitted to  
Carbon-Based Materials,  
a section of the journal  
Frontiers in Materials

**Received:** 14 December 2015

**Accepted:** 01 February 2016

**Published:** 16 February 2016

### Citation:

Carmona RJ, Velasco LF, Laurenti E,  
Maurino V and Ania CO (2016)  
Carbon Materials as Additives to WO<sub>3</sub>  
for an Enhanced Conversion of  
Simulated Solar Light.  
*Front. Mater.* 3:9.  
doi: 10.3389/fmats.2016.00009

We have explored the impact of the incorporation of nanoporous carbons as additives to tungsten oxide on the photocatalytic degradation of two recalcitrant pollutants: rhodamine B (RhB) and phenol, under simulated solar light. For this purpose, WO<sub>3</sub>/carbon mixtures were prepared using three carbon materials with different properties (in terms of porosity, structural order and surface chemistry). Despite the low carbon content used (2 wt.%), a significant increase in the photocatalytic performance of the semiconductor was observed for all the catalysts. Moreover, the influence of the carbon additive on the performance of the photocatalysts was found to be very different for the two pollutants. Carbon additives of hydrophobic nature increased the photodegradation yield of phenol compared to bare WO<sub>3</sub>, likely due to the higher affinity and stronger interactions of phenol molecules toward basic nanoporous carbons. Oppositely, the use of acidic carbon additives led to higher RhB conversions due to increased acidity of the WO<sub>3</sub>/carbon mixtures and the stronger affinity of the pollutant for acidic catalyst's surfaces. As a result, the photooxidation of RhB is favored by means of a coupled (photosensitized and photocatalytic) degradation mechanism. All these results highlight the importance of favoring the interactions of the pollutant with the catalyst's surface through a detailed design of the features of the photocatalyst.

**Keywords:** tungsten oxide, nanoporous carbons, heterogeneous photocatalysis, photosensitization, simulated solar light

## INTRODUCTION

WO<sub>3</sub> is a *n*-type semiconductor usually presenting a three-dimensional arrangement of slightly distorted corner-shared [WO<sub>6</sub>] octahedra derived from ideal cubic perovskite (type ReO<sub>3</sub>), which is responsible of its electrooptical, electrochromic, ferroelectric, and catalytic properties (Svensson and Granqvist, 1984; Cotton and Wilkinson, 1988; Kumar and Rao, 2015).

It is considered an interesting material as a stable visible light driven photocatalyst for an efficient degradation of recalcitrant organic compounds due to its relatively large abundance, non-toxicity, physical and chemical resilience in harsh environments, and most importantly its strong absorption within the solar spectrum (i.e., band gap between 2.4 and 2.8 eV), and high oxidation power of the photogenerated holes (+3.1 –3.2 vs. NHE) due to a deep valence band. Nevertheless, pure WO<sub>3</sub> has lower light energy conversion efficiency – compared to titania – as the reduction potential of

the photogenerated electrons in the conduction band of WO<sub>3</sub> is relatively low, being inadequate for O<sub>2</sub> reduction. This inherent characteristic provokes the accumulation of the electrons on the surface of the material, and therefore an increase in the recombination rate of these photogenerated electrons with holes, ultimately reducing its photocatalytic and performance (Irie et al., 2008; Nosaka et al., 2011; Wen et al., 2013).

Several strategies have been adopted to compensate for this limitation of WO<sub>3</sub> as photocatalyst, including surface and interface modification, particle size and morphology control, composite and hybrid materials, transition/noble metal doping, surface sensitization (Ho et al., 2012; Wicaksana et al., 2014; Spurgeon et al., 2014), and the use of photoelectrochemical approaches based on the application of a bias potential or association with a photocathode – i.e., with a p-type semiconductor electrode – or a photovoltaic cell suited for the realization of a water splitting system under solar illumination (Gratzel, 2001; Bignozzi et al., 2013). All these approaches aim to increase the electron trapping, to inhibit the charge recombination, and to increase the selectivity of a particular product so as to improve the efficiency of photocatalytic processes. In this study, we have investigated the incorporation of carbon materials as additives to WO<sub>3</sub> as an alternative to improve its photocatalytic performance. Based on the high electronic density of carbon materials, provided by the stacked graphene-layers, it seems reasonable to anticipate that the accumulation of electrons can be dissipated by delocalization in the  $\pi$ -electron density of the graphitic structure of carbons. Indeed, the use of carbons as additives to semiconductors has been widely explored (Faria and Wang, 2009; Leary and Westwood, 2011; Ania et al., 2012; Velasco et al., 2014) mostly to TiO<sub>2</sub> and ZnO, and several studies report the enhanced photoconversion yield of the semiconductor/carbon catalysts. In most cases, the improved performance is attributed to mass transfer effects (especially when using porous additives) and/or interfacial electronic effects in the case of highly conductive carbon materials such as graphenes and carbon nanotubes (Faria and Wang, 2009; Leary and Westwood, 2011; Ania et al., 2012; Velasco et al., 2014). More recently, we have demonstrated the photochemical activity of certain nanoporous carbons due to their ability to promote the photochemical splitting of water (Ania et al., 2014; Velasco et al., 2014) and generate oxygen radical species capable of reacting with electron donors (i.e., pollutant in aqueous solution), hence boosting the photooxidation conversion (Velasco et al., 2012; Velasco et al., 2013a).

Considering all the above, the objective of this work was to investigate the use of several carbon additives of varied characteristics in the performance of WO<sub>3</sub>/carbon photocatalysts under simulated solar light. The catalysts were prepared by adding ca. 2 wt.% of various carbon materials to WO<sub>3</sub> powders; the carbon additives were chosen based of their different structural order and graphitic structure, ranging from nanoporous carbons with an ill-defined graphitic structure to conductive carbon nanotubes. The novelty of the work is to provide a deep insight on the role of carbon additives of varied nature on the photocatalytic performance of the hybrid WO<sub>3</sub>/carbon photocatalysts for the degradation of two recalcitrant pollutants showing a low photoconversion under visible light (i.e., phenol) and a cationic dye [i.e., rhodamine B (RhB)]. Our results provide new insights on the different

behavior of the carbon additives for each pollutant, pointing out the importance of the adequate choice of the carbon additive depending on the nature of the pollutant and the interactions at the catalyst–pollutant interface, which are strongly controlled by the characteristics of all the photocatalyst components.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Commercially available WO<sub>3</sub> powders (Sigma Aldrich) were used in the preparation of the WO<sub>3</sub>/carbon photocatalysts. The carbon additives were selected upon their differences in porosity, composition, and structural order: a nanoporous carbon prepared by chemical activation of a lignocellulosic residue (sample CL), a hydrochar obtained from hydrothermal carbonization of sucrose at 180°C (sample HC) (Velasco et al., 2013b) and multiwall carbon nanotubes (sample CNT, Nanocyl, average nanotubes diameter 9.5 nm, average length 1.5 mm). Further characterization of the carbon additives (morphology, porosity, structure) is compiled in Table 1 and (Figures S1 and S2 in Supplementary Material). WO<sub>3</sub>/carbon catalysts with 2 wt.% of carbon additive were prepared by physical mixture of the semiconductor powders with the as-received carbons in a mortar. The distribution of the carbon additives within the semiconductor matrix was confirmed by SEM-EDX images (Figure 1). The catalysts are labeled as WO<sub>3</sub>/X, where X stands for the carbon material.

### Characterization Techniques

The porosity of the samples was measured by N<sub>2</sub> adsorption isotherms at –196°C (Figure S1 in Supplementary Material); the samples were previously outgassed under vacuum (ca. 10<sup>–3</sup> Torr) at 120°C overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area (S<sub>BET</sub>) and pore volumes (V<sub>total</sub> and micropore volume, W<sub>in</sub>, using the Dubinin–Radushkevich equation) (Rouquerol et al., 2014).

The surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) (Ania et al., 2007) and the hydrophobic character; the latter was determined

**TABLE 1 | Main textural parameters obtained from gas adsorption data and surface chemistry parameters of the studied materials (semiconductors, carbon materials, and semiconductor/carbon catalysts).**

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>–1</sup> )	V <sub>PORES</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>–1</sup> )	W <sub>in</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>–1</sup> )	pH <sub>PZC</sub>	HI
WO <sub>3</sub>	6	0.038	0.002	4.3	0.2
WO <sub>3</sub> /HC	12	0.056	0.003	4.2	0.7
WO <sub>3</sub> /CL	32	0.072	0.011	4.0	0.7
WO <sub>3</sub> /CNT	18	0.094	0.006	4.7	2.4
HC	8	0.014	0.001	4.3	1.2
CL	1280	1.030	0.270	3.6	1.4
CNT	298	2.090	0.200	8.6	7.7

<sup>a</sup>Total pore volume evaluated from the N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 77 K at a relative pressure of 0.99.

<sup>b</sup>Micropore volume evaluated from the Dubinin–Radushkevich method applied to the N<sub>2</sub> adsorption isotherms.

See further characterization details in Figures S1–S3 in Supplementary Material.

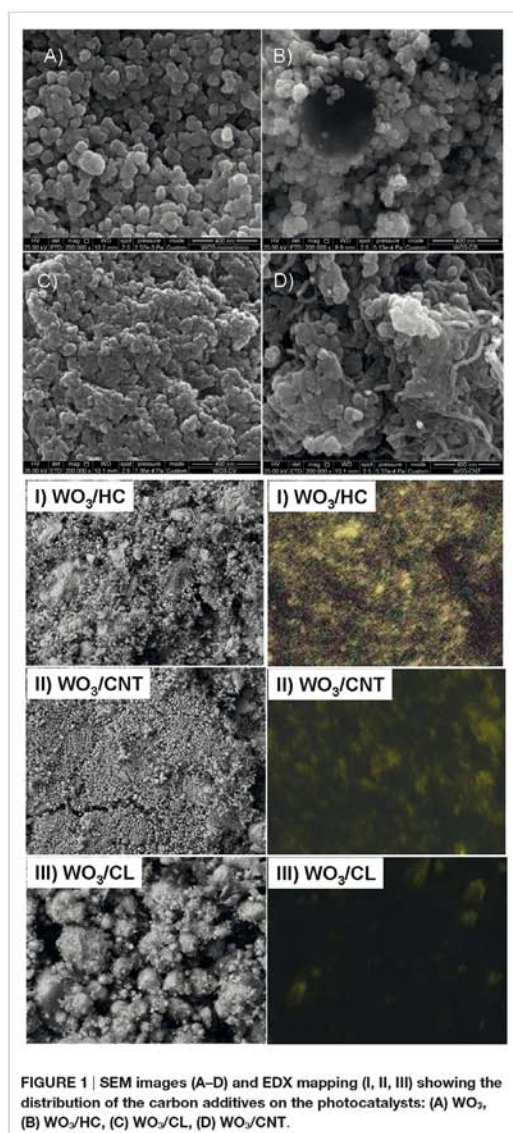


FIGURE 1 | SEM images (A–D) and EDX mapping (I, II, III) showing the distribution of the carbon additives on the photocatalysts: (A) WO<sub>3</sub>, (B) WO<sub>3</sub>/HC, (C) WO<sub>3</sub>/CL, (D) WO<sub>3</sub>/CNT.

by comparing their affinity to adsorb water and benzene and defining the surface hydrophobicity index (HI) as the ratio of the amount of benzene adsorbed to that of water. Predetermined amounts of dry samples were exposed to either water or benzene vapors in air-tight environments for 24 h at ambient temperature. The amounts adsorbed after 24 h were measured gravimetrically using a Setaram instrument thermal analyzer, recording the weight loss in nitrogen between 30 and 400°C. The optical

features of the catalysts were determined by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, recorded on a Shimadzu spectrometer equipped with an integrating sphere and using BaSO<sub>4</sub> as a blank reference. Measurements were recorded in the diffuse reflectance mode (R) and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient through the Kubelka–Munk function,  $F(R_{\infty})$  (Kubelka, 1948). Band-gap energies were calculated by plotting  $[F(R_{\infty})\cdot h\nu]^{1/n}$  against  $h\nu$  (best fitting was obtained for  $n = 1/2$  characteristic of direct allowed transitions). Raman spectroscopy was performed on a high resolution Jobin Yvon Horiba Raman spectrometer equipped with a Leica microscope by excitation with green laser light (532 nm) in the range between 1000 and 3500 cm<sup>-1</sup> using typical exposure times of 5 s (Figure S2 in Supplementary Material). The morphology of the samples was observed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) with an X-ray Energy-Dispersive System (EDS) in a JEOL JSM-7001F, and in a FE-SEM apparatus (QuantaSEM, FEI), using an accelerating voltage of 25 kV.

### Photodegradation Runs

The photocatalytic activity of the samples was evaluated toward the degradation of RhB (5 ppm) and phenol (50 ppm) in water using a batch reactor (250 mL) illuminated by a UV-Vis lamp [300 W, Osram Ultra-Vitalux, incident photon flux measured by chemical actinometry (Kuhn et al., 2004) was  $3.7 \times 10^{-6}$  einsteins/s] with a sunlike radiation spectrum, vertically suspended above the reactor. All prepared catalysts were gently homogenized in a mortar before being dispersed in the solution. Before each experiment, suspensions of the catalysts (ca. loadings of 0.5 and 1 g/L) were initially equilibrated under mechanical stirring (900 rpm) and darkness in solution to allow adsorption of the pollutant in the porosity of the materials, and then irradiated for 120 min providing a constant air flow of ca. 50 mL/min to ensure a constant oxygen concentration in the solution. All the experiments were done in duplicate with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values. Furthermore, the initial concentration was adjusted considering the uptake of each catalyst so as to achieve the same initial concentration of the pollutant in solution at the beginning of the illumination period. This procedure allows to isolate the yield of the photooxidation reaction from the effects of concentration on adsorption and direct photolysis.

During the irradiation, small aliquots of the solution (~1 cm<sup>3</sup>) were taken out at predetermined time intervals and analyzed by spectrophotometry and reverse-phase HPLC [Spherisorb C18 column 125 mm × 4 mm, methanol to water (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M) 5:95, 30°C, 0.7 cm<sup>3</sup>/min flow rate, photodiode array detector using the corresponding wavelengths] to determine the residual concentration of phenol (269 nm) and its aromatic degradation products, namely quinones (1,4-benzoquinone, 245 nm and 1,4-dihydroxybenzene, 288 nm), 1,2-dihydroxybenzene (*o*-catechol, 275 nm), 1,3-dihydroxybenzene (resorcinol, 273 nm), 1,3,5-trihydroxybenzene (264 nm), and 1,2,4-trihydroxybenzene (482 nm) (all Aldrich 99% reagents). The samples were previously filtered using cellulose filters having mean pore size of 0.45 μm. All the experiments were done in duplicate with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values. Blank assays in the absence of catalysts (direct photolysis) were also carried out



for both pollutants for comparison purposes. Furthermore, the stability of the catalysts under illumination was also evaluated, with no evidences of changes in the composition or the structure of the carbon component detected by XPS and XRD analysis.

## RESULTS AND DISCUSSION

We have explored the role of carbon additives of varied properties on the performance and stability of WO<sub>3</sub>/carbon catalysts for the photooxidation of two recalcitrant pollutants of different characteristics, phenol and RhB, in solution using simulated solar light. A more elaborated discussion on the physicochemical properties of the nanoporous carbons used as additives has been reported in a previous study (Carmona et al., 2015) (see also Supplementary Material); however, selected properties are herein shown for data interpretation purposes. Briefly, the high resolution SEM images and EDX analysis of the WO<sub>3</sub>/carbon catalysts evidence the homogeneous distribution of the carbon additive within the semiconductor matrix (Figure 1), showing the good contact between both phases (carbon and inorganic particles) despite the low amount of additive and the synthetic procedure by physical mixture. Furthermore, the incorporation of carbon additives did not modify the optical features of the semiconductor, as detected by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (Figure 2), which is expected as the WO<sub>3</sub>/carbon catalysts were prepared by physical mixture of both components. Indeed, the spectrum of WO<sub>3</sub> presented the characteristic absorption sharp edge at 470 nm that corresponds to a band-gap of 2.6 eV, in agreement with the values reported in the literature (Kopp et al., 1977; Bullett, 1983; Svensson and Granqvist, 1984; Cotton and Wilkinson, 1988; Hjeltn et al., 1996; Irie et al., 2008; Nosaka et al., 2011; Kumar and Rao, 2015). The spectra corresponding to the WO<sub>3</sub>/carbon catalysts showed similar profiles below 500 nm, with the sharp edge around 470 nm characteristic of the bare semiconductor. Only in the case of WO<sub>3</sub>/CNT, a slight shift of ca. 20 nm in the absorption sharp edge was detected as the samples are prepared by physical mixture; it is unlikely (but may not be discarded) to

have an optimized interface between both phases of this catalyst that would favor the absorption of low energy photons.

However, the profiles of the WO<sub>3</sub>/carbon catalysts showed a marked increase in the absorbance in the region between 500 and 800 nm, regardless the nature of the carbon, a characteristic feature associated with the strong light absorption of black opaque materials (Araña et al., 2003; Carmona et al., 2015). The trend for the absorption above 500 nm followed the order: CNT > HC > CL.

The performance of the studied catalysts was compared to that of direct photolysis of the pollutants in solution. In both cases, the photooxidation in the absence of catalyst was poorly efficient (Table 2) as inferred from their corresponding conversion values (ca. 1.7 and 21% for phenol and RhB, respectively). The photolytic breakdown was larger in the case of RhB, as expected based on the optical features of the pollutants (see Figure S3 in Supplementary Material) and due to the characteristics of the irradiation source (Figure S4 in Supplementary Material), as it will be discussed below.

### Phenol Photodegradation

Figure 3 shows the evolution of phenol concentration upon irradiation of aqueous suspensions of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>/carbon mixtures with catalyst loadings of 0.5 and 1 g/L. As seen, the incorporation of WO<sub>3</sub> increased the photoconversion of phenol compared to direct degradation from solution in the absence of catalyst, although the value was quite low (below 2%). This is somewhat reasonable considering that the low absorption features of phenol in the visible light region (Figure S3 in Supplementary Material), and the fact that the irradiation lamp used emits mostly above 400 nm (only ca. 8% of the incident flux of the lamp corresponds to the UV range, Figure S4 in Supplementary Material). The incorporation of carbon additives improved the photooxidation yield, particularly in the case of the carbon nanotubes. Although phenol conversion values are still quite low (Figure 3), which is due to the fact that phenol is a recalcitrant compound that is not easily degraded under visible light, there is a marked increase in conversion upon the incorporation of the catalysts (from 2 to 10%). This is most outstanding as it shows the beneficial effect of the catalyst, and more specifically that of the carbon additives used.

Increasing the catalyst loading from 0.5 to 1 g/L did not enhance the performance of any of the studied photocatalysts, with the

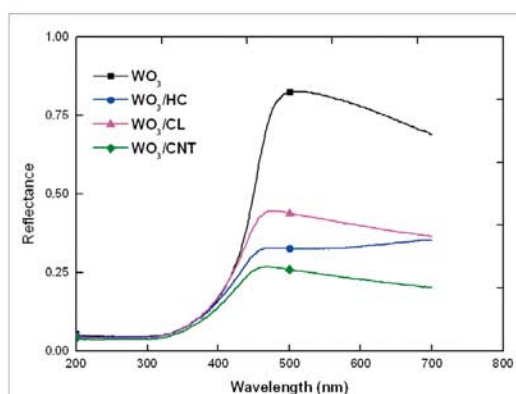
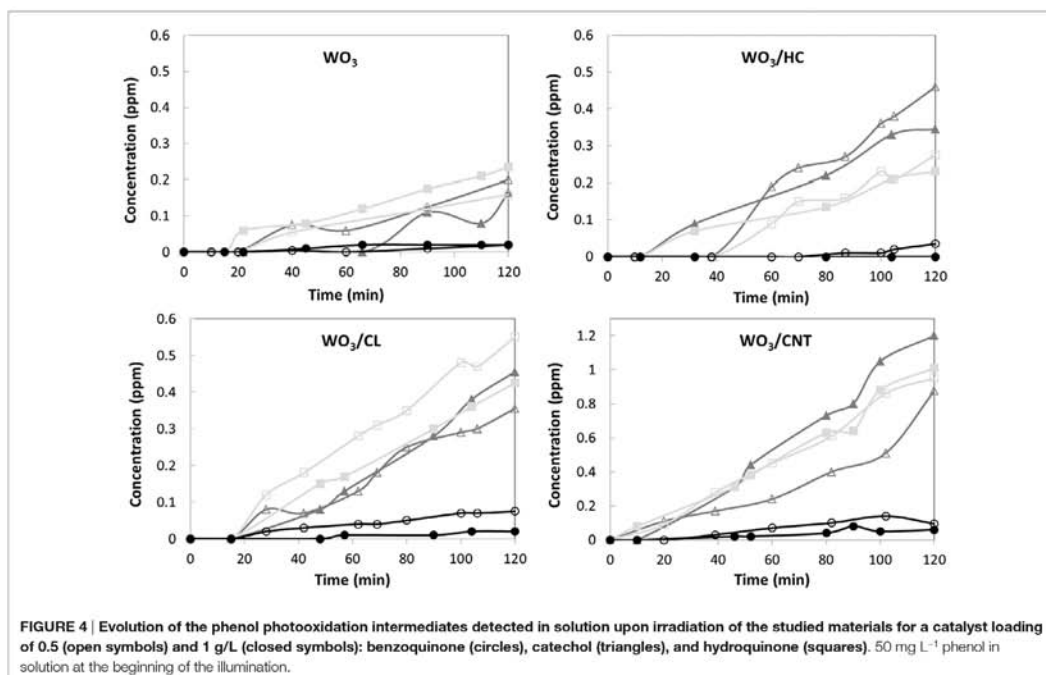
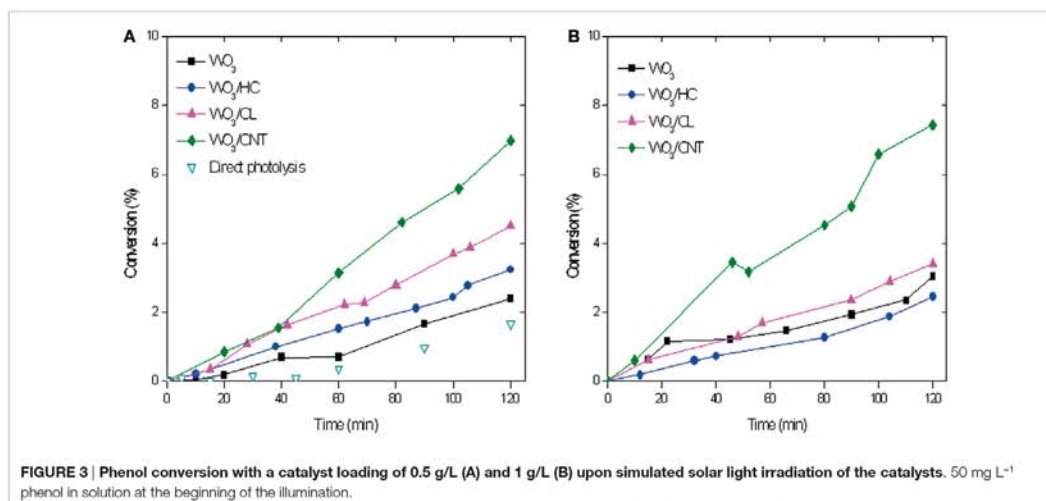


FIGURE 2 | Diffuse reflectance spectra of the studied photocatalysts.

TABLE 2 | Conversion values (%) of phenol and Rhodamine B achieved after 2 h of irradiation of the studied photocatalysts at two catalyst loadings (ca. 0.5 and 1 g/L).

Catalyst loading (g/L)	Conversion values (%)			
	Phenol		Rhodamine B	
	0.5	1	0.5	1
Direct photolysis	1.7		21.4	
WO <sub>3</sub>	2.4	3.0	37.6	36.9
WO <sub>3</sub> /HC	3.2	2.5	51.8	43.4
WO <sub>3</sub> /CL	4.5	3.4	72.8	54.7
WO <sub>3</sub> /CNT	7.0	7.4	47.4	55.4

Data corresponding to the direct photolytic degradation in the absence of a catalyst is also included for comparison purposes. Initial concentrations in the solution after the preadsorption step: 50 ppm (phenol) and 5 ppm (RhB).



exception of  $\text{WO}_3/\text{CNT}$  (Figure 3B). We attribute this effect to the shielding effect of the catalysts particles dispersed in the solution, that hinder the absorption of light. For  $\text{WO}_3/\text{CNT}$ , both the rate and the yield of the photodegradation process increased with the amount of catalyst, suggesting that the shielding effect

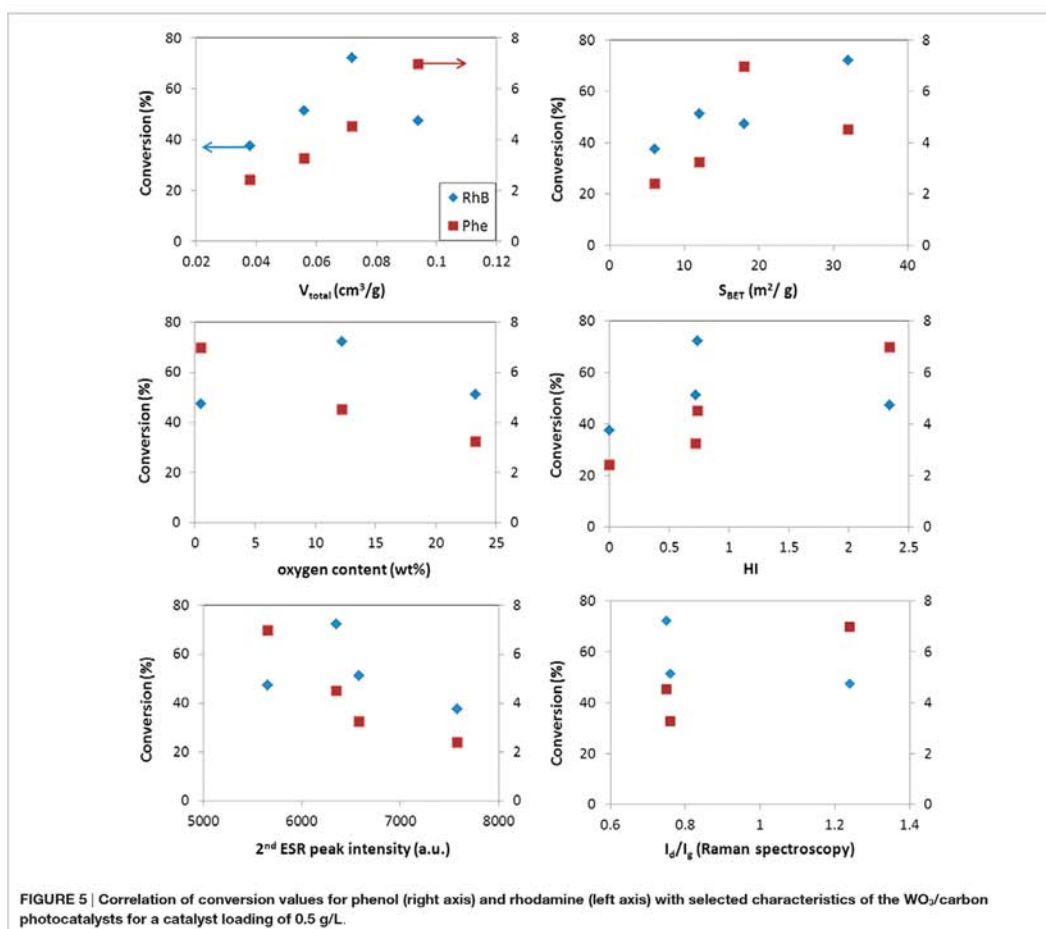
of the CNT particles may be counteracted by other effects (likely an improved electron transfer).

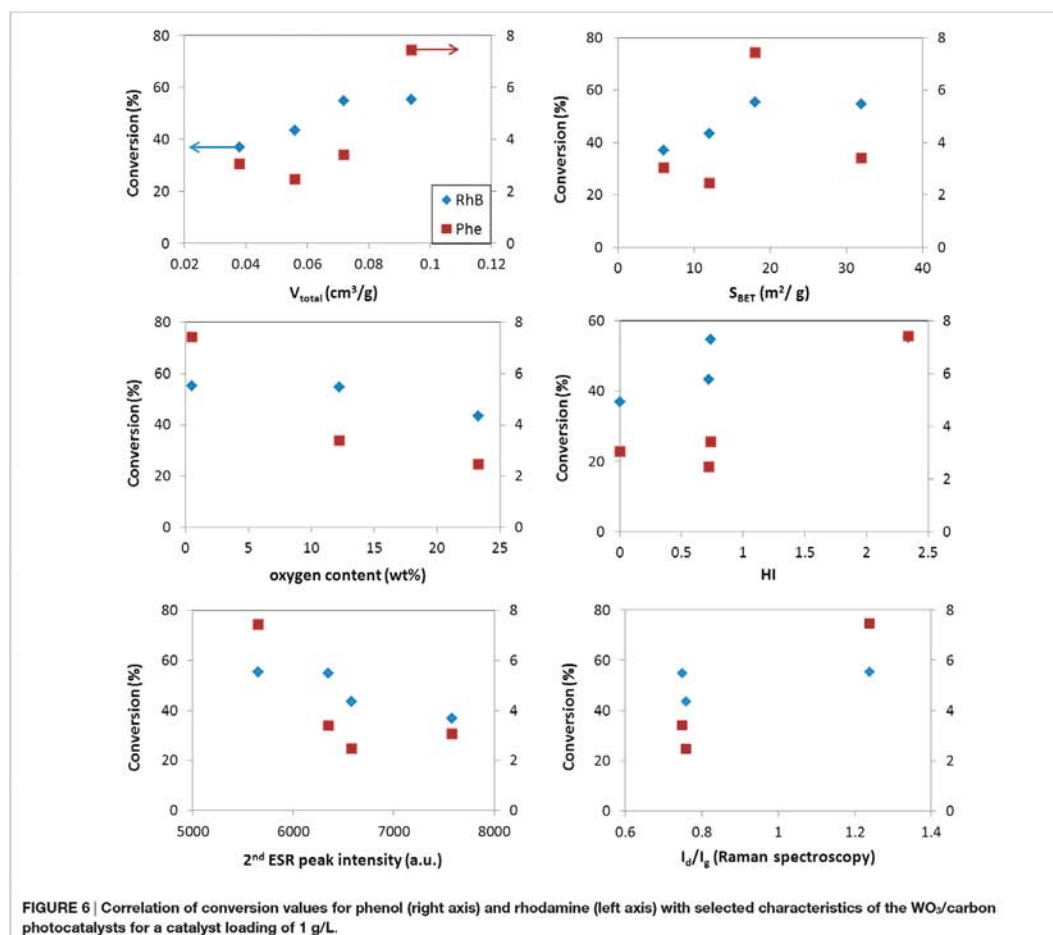
Regarding intermediates, dihydroxylated benzenes were the main products detected in solution (Figure 4), indicating that the degradation pathway of phenol was similar for all four

studied catalysts. According to literature, phenol is preferentially adsorbed on hydrophobic carbon surfaces via the interaction between the aromatic ring with the adsorbent's surface. Thus, the aromatic ring is easily oxidized via an electrophilic attack of hydroxyl radicals formed upon oxidation of water by the holes, inducing the opening of the aromatic ring to preserve the double bond conjugation (Prakash Reddy and Surya Prakash, 2003). The electrophilic-mediated pathway involving hydroxyl radicals or direct hole oxidation is also confirmed by the predominance of the ortho-dihydroxylated degradation intermediate (catechol). The preferential formation of hydroquinone over benzoquinone was also quite expected, considering the hydrophilic character of all the catalysts (Prakash Reddy and Surya Prakash, 2003; Matos et al., 2010). As for the catalyst loading, it seemed to have a small effect on the photocatalytic efficiency (though more pronounced for WO<sub>3</sub>/CNT), other than a slight increase in the amount of intermediates.

It should be reminded that the photocatalytic runs were carried out on the samples initially equilibrated in solution at dark conditions to counteract the different adsorption properties of the catalysts (mainly controlled by the porous features and surface chemistry of the carbon additive). Phenol uptakes corresponding to the photocatalysts were 0.4, 1.9, 2.2, and 2.4 mg phenol/g for WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/HC, WO<sub>3</sub>/CL, and WO<sub>3</sub>/CNT, respectively. Also, the contribution of phenol direct photolysis can be neglected (Table 2), for which the higher photoactivity exhibited by the WO<sub>3</sub>/carbon catalysts as well as the differences in the photodegradation yields cannot be attributed to the removal upon adsorption (only occurring in the preadsorption step) and must be explained by the characteristics of the carbon additives.

Figures 5 and 6 show the correlation of the performance of the hybrid photocatalysts toward the photooxidation of phenol and selected properties of the carbon additives for both catalyst loadings (ca. 0.5 and 1 g/L). As seen, the same trend was obtained





in for both catalyst loadings. A clear correlation is observed with the surface acidity/basicity (in terms of oxygen content and HI). The photodegradation of phenol was superior in the catalysts incorporating basic carbon additives; this shows that the affinity between the catalyst's surface and phenol molecules is critical. In this regard, it is well known that phenol is preferentially adsorbed on hydrophobic (basic) carbon adsorbents (Moreno-Castilla, 2004); hence, a hydrophobic catalyst interface would favor the contact of phenol molecules (in the adsorbed state) close to the photoactive sites of the catalysts, increasing the photooxidation yield. The structural order of the carbon component also seems an important factor, given the superior performance of WO<sub>3</sub>/CNT that would be related to the higher structural order and electronic conductivity of the nanotubes (Figures 5 and 6). Indeed, it has been reported that carbon nanotubes can act as scavengers of the photogenerated charge carriers favoring their separation and

increasing their lifetime due to the large electron mobility (Wang et al., 2005; Faria and Wang, 2009; Woan et al., 2009).

This greater photoactivity exhibited by WO<sub>3</sub>/carbon catalysts may be attributed to various reasons: first, the reduction of the electron-hole recombination rate in WO<sub>3</sub> because the electrons can be transferred to the  $\pi$ -electron reservoir of the carbon materials that would be acting as electron sink, alleviating their accumulation on the surface via delocalization in the graphenic layers and hence allowing for greater hole availability for photodegradation reactions. This is expected to be the dominant mechanism applying in the case of WO<sub>3</sub>/CNT considering the existence of large graphitic domains in the carbon nanotubes (Figure S2 in Supplementary Material), capable of acting as effective structure as electron acceptor, in turn enhancing the photocatalytic activity. An effective coupling of WO<sub>3</sub> with the carbon additive is critical to promote the interfacial charge-transfer

phenomena, which in turn extends the lifetime excited charge carriers improving the photocatalytic process. In this case, given the preparation procedure we do not expect to have an optimized contact at the WO<sub>3</sub>/carbon interface, for which the occurrence of ordered graphitic domains in the carbon additive become important for an enhanced exploitation of the electron-hole pairs avoiding their recombination.

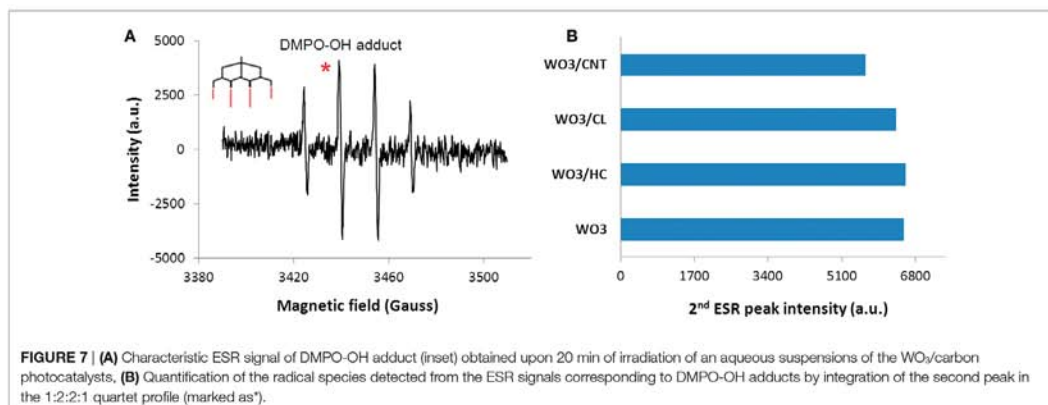
Second, the porosity of the carbon additives and their hydrophobicity should also be considered. The hydrophobic environment provided by the carbon additive (Table 2) favors the adsorption of phenol in the nanopores, as above-mentioned. Dissolved molecular oxygen from the solution is also adsorbed in the pores – the hydrophobic effect of dissolved oxygen in water is due to changes in the clustering of water molecules; the density of water clusters adsorbed in hydrophobic surfaces is low, encouraging non-polar dissolved oxygen gas accumulation (Matsis and Grigoropoulou, 2008; Dastgheib and Karanfil, 2004). The latter, which can boost the participation of the photogenerated electrons in the multielectron reduction of O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = 2H<sub>2</sub>O), as the π-electron reservoir guarantees the close proximity of more than one electron (needed to favor the multielectron reduction), in a similarly way as reported for metal loaded WO<sub>3</sub> (Ho et al., 2012). The ability of dissolved oxygen to concentrate on the hydrophobic surface of the catalysts at the local environment of the carbon matrix, combined with the enhanced electron transfer properties of the CNT would account for the higher catalytic activity of WO<sub>3</sub>/CNT. For WO<sub>3</sub>/HC and WO<sub>3</sub>/CL, the charge transfer process is limited by the lower conductivity of the carbon phase (Table 2 and Figures 5 and 6), as supported by the HI results and Raman spectroscopy.

Another possibility is the stabilization of the holes through the oxidation of water molecules co-confined in the nanopore space of the carbons, leading to the formation of reactive oxygen species (ROS) necessary for photooxidation reaction. The ability of the hybrid photocatalysts to form radicals was confirmed by spin resonance spectroscopy using a nitron spin trapping agent (Figure 7). Similar ESR patterns were obtained for all the samples, with the characteristic quartet peak profile with 1:2:2:1

intensity ( $g = 2.006$ ,  $aN = aB = 14.8$  G hyperfine splitting constants) of the DMPO-OH adduct attributed to hydroxyl and superoxide radicals (Finkelstein et al., 1980; Velasco et al., 2013a). Quantification of the relative abundance of ROS showed rather constant concentration levels in the photocatalysts, pointing out that the slightly higher basicity on the surface of WO<sub>3</sub>/carbons compared to bare WO<sub>3</sub> does not affect their affinity to generate species with unpaired electrons (i.e., OH radicals). In this regard, it should be noted that the carbon additives used in this work have the capacity themselves to photogenerate ROS upon illumination (Velasco et al., 2013a). Thus, charge carriers are generated as a result of both WO<sub>3</sub>-photon and carbon-photon interactions; if splitting is favored (due to existence of reservoir, electron acceptors and hole scavengers), they can propagate and participate in charge transfer reactions (either involving direct hole oxidation due to the proximity of phenol molecules in the adsorbed state, and/or radical mediated mechanisms). All these processes may coexist simultaneously and may contribute to the observed superior activity of the hybrid WO<sub>3</sub>/carbon catalysts (Haro et al., 2012; Velasco et al., 2013a).

### Rhodamine B Photodegradation

We also investigated the effect of the carbon additive on the photocatalytic degradation of WO<sub>3</sub>/carbon catalysts toward RhB, a compound with a different light absorption features compared to phenol (Figure S3 in Supplementary Material). This pollutant absorbs in the visible range (460–600 nm), thus the contribution of direct photolysis upon irradiation of the solution is higher (Table 2). Another important observation is that adsorption capacity of RhB of the studied photocatalysts follows a different trend than that above discussed for phenol, as the uptake is largely influenced by the occurrence of specific interactions at the catalyst surface involving the different charged forms of this compound. Indeed, RhB is an amphoteric dye with a permanent positive charge (diethylamino group) and a negative charge upon dissociation of the carboxylic moiety. In our experimental conditions, RhB is in the zwitterionic form in



the aqueous solution, with predominance of positive charges (Gad and El-Sayed, 2009). Consequently, the uptake is favored in the catalysts of acidic nature (ca. uptakes of 1.2, 1.4, 7.3, and 3.6 mg Rh-B/g for  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{HC}$ ,  $\text{WO}_3/\text{CL}$ , and  $\text{WO}_3/\text{CNT}$ , respectively).

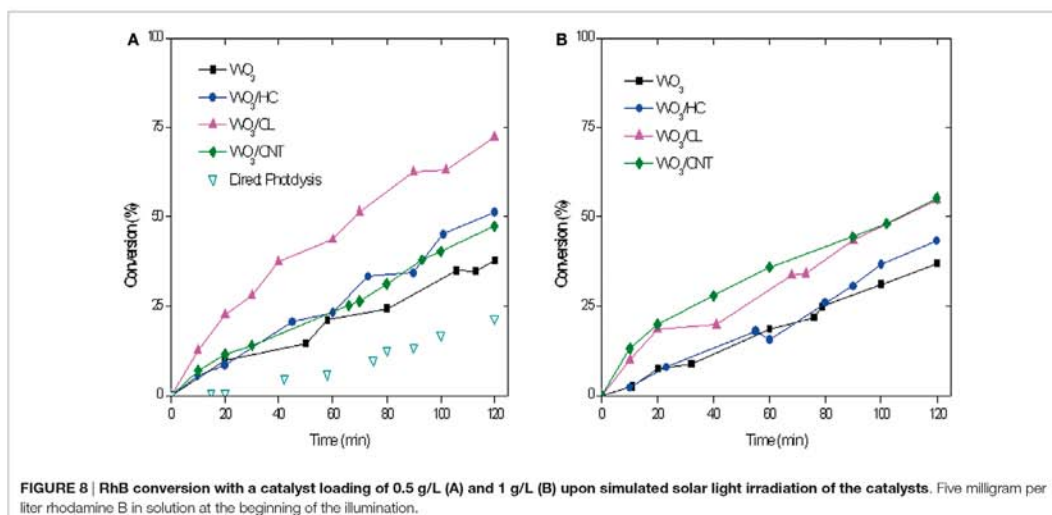
**Figure 8** shows the evolution of RhB photoconversion upon 2 h of irradiation of the studied catalysts. As seen, RhB conversions are higher than those obtained for phenol for all the used materials. This is reasonable considering the higher contribution of the photolytic breakdown and the lower initial concentration of RhB used (ca. 5 ppm). It should be clarified that the latter was established considering the typical concentration values of both pollutants in real effluents.

The incorporation of the carbon additive to  $\text{WO}_3$  has a marked positive effect on the degradation reaction, with a superior performance of all the hybrid  $\text{WO}_3$ /carbon catalysts compared to the bare semiconductor (**Table 2** and **Figure 8**). It is noteworthy that the effect of the carbon additive followed a different trend than that observed for the photooxidation of phenol. The photocatalytic performance of  $\text{WO}_3/\text{CL}$  was superior to that obtained with HC and CNT as additives, although both outperformed the bare semiconductor. Similarly to phenol, increasing the catalyst loading to 1 g/L had a small effect on the performance of the photocatalysts, with the exception of  $\text{WO}_3/\text{CL}$  that shows a slightly lower activity (**Table 2** and **Figure 8B**).

As for the characteristics of the carbons, data show a quite clear correlation of the performance with the surface chemistry of the catalysts, being the photodegradation of RhB favored in the catalyst of acidic surface, as opposed to the trend observed for the degradation of phenol. On the contrary, the dependence with the structural order of the carbon additive is not clear, as previously discussed for the conversion of phenol (**Figures 5** and **6**). A similar behavior has been reported for the degradation of RhB

using other semiconductors, and attributed to the degradation via coupled mechanisms (photosensitization, photocatalysis, and carbon-photon mediated reactions) in acidic photocatalysts (Galoppini, 2004; Carmona et al., 2015; Wang et al., 2014). Indeed, acidic catalysts' surfaces favor strong interactions with the adsorbed RhB molecules, boosting the degradation via the photosensitization as a result of a more efficient injection of electrons from the dye to the surface of the catalyst. Taking into account the pH of zero charge and HI of the catalysts, the photosensitized mechanism is expected for all of them, especially for  $\text{WO}_3/\text{HC}$  and  $\text{WO}_3/\text{CL}$  (**Table 2** and **Figures 5** and **6**). The better performance of the latter should then be explained also in terms of other properties of the carbon additives. In this regard, CL presents a high developed porosity while HC is a nearly non-porous material (**Table 2**); the porosity of the catalyst provided by CL and CNT is expected to favor the photodegradation reaction through an increased mass transfer of the pollutant from the aqueous media toward the catalyst surface. The beneficial effect of the porosity, in terms of total pore volume and surface area, on the degradation of RhB is more clearly seen in **Figures 5** and **6**. In the case of  $\text{WO}_3/\text{CNT}$ , despite the interactions between RhB and the surface of the catalysts are weaker due to the lower acidity of the carbon additive (**Table 2**), the catalytic performance of the composite still outperforms that of the bare semiconductor (particularly at a catalyst loading of 1 g/L), likely due to the high electron mobility that anticipate a lower recombination of the photogenerated excitons.

Summarizing, all this points out that the effect of the incorporation of carbon additives in the formulation of semiconductors goes beyond the increased surface area and electron mobility reported in the literature and strongly depends on the physico-chemical features of the carbon material and the interactions with the target compound.



## CONCLUSION

We have investigated the role of carbon materials on the photocatalytic performance of WO<sub>3</sub>/carbon mixtures toward the degradation of two different pollutants: phenol and Rhodamine-B under simulated solar irradiation. The incorporation of a carbon additive in a low content (ca. 2 wt.%) significantly increased the performance of the semiconductor for the degradation of both pollutants, even though the preparation process of the WO<sub>3</sub>/carbon photocatalysts was not optimized the coupling of the carbon component with the semiconductor particles was carried out by simple physical mixture. This is attributed to several factors such as (i) the ability of the carbon additives to act as acceptors contributing to enhance the charge separation through their delocalization in the  $\pi$ -electron density of the graphitic sheets; (ii) the formation of ROS upon irradiation of the photocatalysts; and (iii) the textural and chemical characteristics of the carbon additives. The impact of the carbon additive was different for rhodamine B and phenol, indicating that the performance of a given WO<sub>3</sub>/carbon photocatalyst also depends on the nature of the pollutant to be removed. The incorporation of hydrophobic carbon additives to WO<sub>3</sub> increased the photodegradation yield of phenol, which is attributed to the higher affinity and stronger interactions of phenol molecules toward basis nanoporous adsorbents. Alternatively, acidic carbon materials resulted to be more adequate to increase the conversion of RhB from solution; the stronger interactions of RhB adsorbed molecules with the acidic photocatalysts favors a coupled degradation mechanism through the photosensitized process, in addition to the photocatalytic one. All these findings point out that it becomes

very crucial to design and tailor the catalyst's properties for a specific application, so as to control the interactions of the target compound with the catalyst's surface, which are governed by the porous and chemical features of both the carbon additive and the semiconductor.

## AUTHOR CONTRIBUTIONS

RC is the Ph.D. student who carried out most of the experimental work presented in this paper. CA and LV are the supervisors, who guided her during the present investigation and helped to discuss the results. Both also are the greatest contributors to the writing of the paper and analyze data. VM is the head of the group at the University of Torino where RC carried out a short stay of 3 months and, consequently, he supervised her work during this time. EL is the responsible of the EPR equipment at the University of Torino, who helped to conduct the measurements on the equipment and on data interpretation (included in this paper).

## FUNDING

The authors thank the financial support of the Spanish MINECO (grant CTM2014/56770-R). RC thanks PCTI Asturias for her PhD (BP1231, fondos FEDER) fellowship.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2016.00009>

## REFERENCES

- Ania, C. O., Cabal, B., Parra, J. B., and Pis, J. J. (2007). Importance of hydrophobic character of activated carbons on the removal of naphthalene from aqueous phase. *Adsorpt. Sci. Technol.* 25, 155–168. doi:10.1260/026361707782398164
- Ania, C. O., Seredych, M., Rodriguez-Castellon, E., and Bandosz, T. J. (2014). Visible light driven photoelectrochemical water splitting on metal free nanoporous carbon promoted by chromophoric functional groups. *Carbon N. Y.* 79, 432–444. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.001
- Ania, C. O., Velasco, L. F., and Valdes-Solis, T. (2012). "Photochemical behavior of carbon adsorbents," in *Novel Carbon Adsorbents*, ed. Tascon J.M. D. (Amsterdam: Elsevier), 521–547.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Tello Rendón, E., Garriga i Cabo, C., González-Díaz, C., Herrera Melián, J. A., et al. (2003). TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support. Part II. Photoreactivity and FTIR study. *Appl. Catal.* 44, 153–160.
- Bignozzi, C. A., Caramori, S., Cristino, V., Argazzi, R., Meda, L., and Tacca, A. (2013). Nanostructured photoelectrodes based on WO<sub>3</sub>: applications to photo-oxidation of aqueous electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* 42, 2228–2246. doi:10.1039/c2cs35373c
- Bullett, D. W. (1983). Bulk and surface electron states in WO<sub>3</sub> and tungsten bronzes. *J. Phys. C. Solid State* 16, 2197–2207. doi:10.1088/0022-3719/16/11/022
- Carmona, R. J., Velasco, L. F., Hidalgo, M. C., Navío, J. A., and Ania, C. O. (2015). Boosting the visible-light photoactivity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> using acidic carbon additives. *Appl. Catal.* 505, 467–477. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.011
- Cotton, F. A., and Wilkinson, G. (1988). *Advances in Organic Chemistry*, 5th Edn. New York: Wiley.
- Dasgheib, S. A., and Karanfil, T. (2004). Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 274, 1–8. doi:10.1016/j.jcis.2004.01.047
- Faria, J. L., and Wang, W. (2009). "Carbon materials in photocatalysis," in *Carbon Materials for Catalysis*, eds Serp P. and Figueiredo J. L. (New York: John Wiley & Sons), 481–506.
- Finkelstein, E., Rosen, G. M., and Rauckman, E. (1980). Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: practical aspects. *J. Arch. Biochem. Biophys.* 200, 1–16. doi:10.1016/0003-9861(80)90323-9
- Gad, H., and El-Sayed, A. A. (2009). Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 168, 1070–1081. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.155
- Galoppini, E. (2004). Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* 248, 1283–1297. doi:10.1016/j.ccr.2004.03.016
- Gratzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338–344. doi:10.1038/35104607
- Haro, M., Velasco, L. F., and Ania, C. O. (2012). Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* 2, 2264–2272. doi:10.1039/c2cy20270k
- Hjelm, A., Granqvist, C. G., and Wills, J. M. (1996). Electronic structure and optical properties of WO<sub>3</sub>, LiWO<sub>3</sub>, NaWO<sub>3</sub>, and HWO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.* 54, 2436–2445. doi:10.1103/PhysRevB.54.2436
- Ho, G. W., Chua, K. J., and Siow, D. R. (2012). Metal loaded WO<sub>3</sub> particles for comparative studies of photocatalysis and electrolysis solar hydrogen production. *Chem. Eng. J.* 18, 661–666. doi:10.1016/j.cej.2011.12.039
- Irie, H., Miura, S., Kamiya, K., and Hashimoto, K. (2008). Efficient visible light-sensitive photocatalysts: grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* 457, 202–205. doi:10.1016/j.cplett.2008.04.006
- Kopp, L., Harmon, B. N., and Liu, S. H. (1977). Band structure of cubic Na<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Solid State Commun.* 22, 677–679. doi:10.1016/0038-1098(77)90248-4
- Kubelka, P. (1948). New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. *J. Opt. Soc. Am.* 38, 448–457. doi:10.1364/JOSA.38.001067

- Kuhn, H. K., Braslavsky, S. E., and Schmidt, R. (2004). Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 76, 2105–2146. doi:10.1351/pac200476122105
- Kumar, S. G., and Rao, K. S. R. K. (2015). Tungsten-based nanomaterials (WO<sub>3</sub> & Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>): modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications. *Appl. Surf. Sci.* 355, 939–958. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.003
- Leary, R., and Westwood, A. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Carbon N. Y.* 49, 741–742. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.010
- Matos, J., García, A., and Poon, P. S. (2010). Environmental green chemistry applications of nanoporous carbons. *J. Mater. Sci.* 45, 4934–4944. doi:10.1007/s10853-009-4184-2
- Matsis, V. M., and Grigoropoulou, H. P. (2008). Kinetics and equilibrium of dissolved oxygen adsorption on activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* 63, 609–621. doi:10.1016/j.ces.2007.10.005
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* 42, 83–94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022
- Nosaka, Y., Takahashi, S., Sakamoto, H., and Nosaka, A. Y. (2011). Reaction mechanism of Cu(II)-grafted visible-light responsive TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *J. Phys. Chem. C* 115, 21283–21290. doi:10.1021/jp2070634
- Prakash Reddy, V., and Surya Prakash, G. K. (2003). "Electrophilic reactions of phenols," in *The Chemistry of Phenols*, ed. Rappoport Z. (England: John Wiley & Sons), 600–660.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., and Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2nd Edn. Oxford: Elsevier.
- Spurgeon, J. M., Velazquez, J. M., and McDowell, M. T. (2014). Improving O<sub>2</sub> production of WO<sub>3</sub> photoanodes with IrO<sub>2</sub> in acidic aqueous electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 3623–3631. doi:10.1039/c3cp55527e
- Svensson, J. S. E. M., and Granqvist, C. G. (1984). Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Sol. Energy Mater.* 11, 29–34. doi:10.1016/0165-1633(84)90025-X
- Velasco, L. F., Fonseca, I. M., Parra, J. B., Lima, J. C., and Ania, C. O. (2012). Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. *Carbon N. Y.* 50, 249–258. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.042
- Velasco, L. F., Lima, J. C., and Ania, C. O. (2014). Visible-light photochemical activity of nanoporous carbons under monochromatic light. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 4146–4148. doi:10.1002/anie.201400887
- Velasco, L. F., Maurino, V., Laurenti, E., and Ania, C. O. (2013a). Light-induced generation of radicals on semiconductor-free carbon photocatalysts. *Appl. Catal.* 453, 310–315. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.033
- Velasco, L. F., Haro, M., Parmentier, J., Gadiou, R., Vix-Guterl, C., and Ania, C. O. (2013b). Tuning the photocatalytic activity and optical properties of mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres by a carbon scaffold. *J. Catal.* 2013, 9. doi:10.1155/2013/178512
- Wang, P., Cheng, M., and Zhang, Z. (2014). On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation. *J. Saudi. Chem. Soc.* 18, 308–316.
- Wang, W. D., Serp, P., Kalck, P., and Faria, J. L. (2005). Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal.* 235, 194–199. doi:10.1016/j.molcata.2005.02.027
- Wen, Z., Wu, W., Liu, Z., Zhang, H., Li, J., and Chen, J. (2013). Ultrahigh-efficiency photocatalysts based on mesoporous Pt-WO<sub>3</sub> nanohybrids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 6773–6778.
- Wicaksana, Y., Liu, S., Scott, J., and Amal, R. (2014). Tungsten trioxide as a visible light photocatalyst for volatile organic carbon removal. *Molecules* 19, 17747–17762. doi:10.3390/molecules191117747
- Woan, K., Pyrgiotakis, G., and Sigmund, W. (2009). Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites. *Adv. Mater.* 21, 2233–2239. doi:10.1002/adma.200802738

**Conflict of Interest Statement:** The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2016 Carmona, Velasco, Laurenti, Maurino and Ania. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) or licensor are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.







Contents lists available at ScienceDirect

## Applied Catalysis A: General

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata)Effect of the irradiation wavelength on the performance of nanoporous carbon as an additive to TiO<sub>2</sub>Marta A. Andrade<sup>a,b</sup>, Ana S. Mestre<sup>a</sup>, Rocío J. Carmona<sup>b</sup>, A.P. Carvalho<sup>a,\*</sup>, Conchi O. Ania<sup>b,\*\*</sup><sup>a</sup> Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal<sup>b</sup> ADPORA Group, Department Chemical Processes for Energy and Environment, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 11 June 2015

Received in revised form 31 August 2015

Accepted 23 September 2015

Available online 28 September 2015

## Keywords:

Sisal-based nanoporous carbons

TiO<sub>2</sub>/carbon photocatalysts

UV and visible light

Phenol photocatalytic degradation

## ABSTRACT

We report the dependence of the photochemical activity of titania/carbon hybrid catalysts toward the degradation of phenol from solution using polychromatic light and filters. In all cases larger photooxidative efficiencies were obtained using light at 200 nm <  $\lambda$  < 600 nm. The incorporation of a carbon additive to TiO<sub>2</sub> increased the photocatalytic performance regardless the illumination conditions, although, the effect was more pronounced at  $\lambda$  > 200 nm. The photocatalytic runs carried out with the nanoporous carbon alone confirmed a certain level of intrinsic photoactivity under both irradiation conditions. Nevertheless, a clear deactivation was evident after 60 min of irradiation suggesting that the photoactive sites in the carbon are either consumed or deactivated in the course of the reaction. The composition of the catalyst and the illumination conditions also have a strong effect on the nature of the degradation intermediates, with a marked regioselectivity toward *ortho*-substitution at high energy photons and when the carbon component is added to the catalyst composition.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis has become a popular topic in environmental remediation and energy conversion [1], and the low photonic efficiency of common semiconductors is still a challenge that calls out for research to be conducted on exploring novel materials [2]. Despite carbons are strong light absorbing materials, they have been extensively investigated in a number of photo-assisted reactions [3–9 and references therein]. The incorporation of carbon materials either as additives or supports to semiconductors has been long explored and many studies have shown that adding a carbonaceous component can enhance the performance of the photoactive material in a number of photocatalytic reactions. Furthermore, the use of carbon/semiconductor catalysts overcomes the operational drawbacks associated to the use of nanosized semiconductor powders that hinder the application in continuous flow systems due to limited recovery and reuse of the catalyst [6].

The origin of the increased photoconversion yields of carbon/semiconductor catalysts has been long speculated and mostly

discussed in terms of: (i) the enhanced visible light absorption of the carbon component, (ii) an enhanced mass transfer of the adsorbed pollutant from the bulk solution to the photoactive particles through the interface between the two catalyst components, and (iii) strong interfacial electronic effects between the substrate and the immobilized catalyst in the case of carbon nanostructures with high electronic mobility [3,4,10]. Also, it is considered that the photocatalytic response depends on the nature of the carbon; hence different mechanisms would apply for nanoporous carbons compared to nanostructured carbon nanotubes, fullerenes and graphene. Our recent investigations have also proved the photoactivity of semiconductor-free nanoporous carbons under UV and visible light [11–13] and their ability to photogenerate oxygen reactive species as the key aspect to achieve enhanced degradation yields of pollutants from solution.

The origin and dependence of the carbon/light interactions with the irradiation source still remains uncertain [14–16]. For instance, it is well known that only photons with  $\lambda$  < 400 nm can be absorbed by TiO<sub>2</sub> to induce the excitation of electrons from the valence to the conduction band, allowing the charge separation that would eventually lead to the desired pollutant's degradation reaction [1,2]. Simultaneously, many organic compounds present a strong absorption of light at  $\lambda$  < 400 nm, leading to direct degradation in the absence of a catalyst (photolytic reaction). When using

\* Corresponding author. Fax: +351 217500088.

\*\* Corresponding author. Fax +34 985 118846.

E-mail addresses: [apcarvalho@fc.ul.pt](mailto:apcarvalho@fc.ul.pt) (A.P. Carvalho), [conchi.ania@incar.csic.es](mailto:conchi.ania@incar.csic.es) (C.O. Ania).<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.036>

0926-860X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

hybrid carbon/semiconductor catalysts, the situation is more complex due to the above-mentioned carbon/light interactions. Indeed, by using monochromatic light we have recently reported the ability of certain semiconductor-free carbons to convert photons from the visible spectrum in chemical reactions [13].

Knowing this, and since the use of carbon in photochemical applications has recently gained considerable attention, in this work we aimed at exploring the influence of the irradiation source on the photooxidative activity of a hybrid titania/carbon catalyst. Our approach consisted in exposing the catalysts to varied illumination conditions using filters to cut-off the light, while evaluating the effect on the photoconversion of phenol from aqueous solution and on the degradation mechanism. As additive to the semiconductor we have selected a nanoporous carbon prepared by chemical activation of a lignocellulosic precursor, in line with a current interest of our research group [17]. Furthermore, our previous studies have shown the good performance of this material as additive to titania with increased photooxidation conversions under sunlight [18]. We herein describe the performance of these materials under different illumination conditions, aiming at clarifying the role of the carbon matrix upon irradiation at high and low wavelengths. Thus the outcome of our previous studies is used only for data interpretation. Phenol was selected as model compound representing a toxic pollutant frequently found in wastewater and classified as a high environmental risk according to the European and American Environmental Protection Agencies.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials synthesis

A nanoporous carbon prepared by chemical activation of a lignocellulosic industrial residue – discarded sisal ropes – was selected as carbon material for the preparation of the titania/carbon photocatalysts. Details on the synthesis of sisal-derived carbons have been reported elsewhere [18]. Briefly, 1 cm long sisal pieces were impregnated with a  $K_2CO_3$  solution (weight ratio sisal:  $K_2CO_3$  of 2:1) and activated in a horizontal furnace at  $700^\circ C$  for 1 h under  $N_2$  flow ( $5\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ ). After the activation, the sample was thoroughly washed with distilled water until pH 7 and dried at  $100^\circ C$ . The sample will be labeled as S. Commercially available  $TiO_2$  (P25 Degussa, Evonik) was used as a standard catalyst for the photocatalytic activity. The hybrid titania/carbon photocatalyst with a 1:1 weight ratio composition was prepared by physical mixture of  $TiO_2$  and carbon powders in a mortar. The sample will be labeled as  $TiO_2/S$ .

### 2.2. Photodegradation runs

Phenol photodegradation experiments were carried out at room temperature using a photoreactor of 0.5 L capacity and a loading catalyst ratio of  $0.5\text{ g L}^{-1}$ . The irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (Helios Italquartz, 125 W) emitting in the UV and visible light spectrum (between 200 and 600 nm, see Fig. S1 in the Electronic Supplementary information); the lamp was vertically suspended in a cylindrical, double-walled 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 reactor was open to air in all the experiments to ensure that enough oxygen was present in the reaction solution. The series of experiments were performed in the photoreactor with a quartz jacket ( $\lambda > 200\text{ nm}$ ) or glass (pyrex) jacket ( $\lambda > 360\text{ nm}$ ) that acts as a cut-off filter of the irradiation below 360 nm, and hence avoids the photolytic reaction in the catalytic runs (spectra in Fig. S1). The incident photon flux emitted by the lamp and transferred to

the photoreactor in both irradiation conditions was measured by chemical actinometry [19]. The values determined were  $9.1 \times 10^{-6}$  and  $1.35 \times 10^{-5}\text{ Einstein s}^{-1}$  for the lamp with and without the pyrex filter, respectively.

In each run, the catalyst was added to the phenol solution under vigorous stirring (900 rpm) and allowed to equilibrate in dark conditions for 30 min. This step accounts for the adsorption on the porous catalysts and assures a similar phenol concentration in solution when the catalysts are illuminated ( $86\text{ mg L}^{-1}$ ) [18]. After the equilibration step, the suspension was irradiated for 360 min. During the irradiation, small aliquots of the solution ( $\sim 1\text{ cm}^3$ ) were taken out at predetermined time intervals, and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18 column  $125\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ , methanol to water 5:95,  $30^\circ C$ ,  $0.7\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  flow rate, photodiode array detector using the corresponding wavelengths) to determine the residual concentration of phenol (269 nm) and its aromatic degradation products, namely quinones (1,4-benzoquinone–245 nm and 1,4-dihydroxybenzene–288 nm), 1,2-dihydroxybenzene (*o*-catechol–275 nm), 1,3-dihydroxybenzene (resorcinol–273 nm), 1,3,5-trihydroxybenzene (264 nm) and 1,2,4-trihydroxybenzene (482 nm). All patterns were Aldrich 99% reagents. The samples were previously filtered using cellulose filters with mean pore size of  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ . All the experiments were done in duplicate with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values. Total organic carbon (TOC) of the solution at the end of each run was also measured in a TOC-V analyzer.

Experiments were also carried out in the absence of irradiation (series dark), for further comparison between the extent of phenol photodegradation and the uptake due to adsorption. The stability of the photocatalysts under irradiation was also explored upon illumination of the catalyst's suspensions in water in the absence of phenol.

### 2.3. Characterization of the catalysts

The physicochemical and textural characterization was carried out on the fresh and used catalysts (after the photocatalytic runs). The porosity of the samples was characterized by measuring the  $N_2$  and  $CO_2$  adsorption isotherms at  $-196$  and  $0^\circ C$ , respectively (ASAP 2020 and Tristar 3000, Micromeritics). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca.  $10^{-3}$  torr) at  $120^\circ C$  overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area,  $A_{BET}$ , total pore volume,  $V_{total}$ , while the micropore volumes were analyzed using the Dubinin–Radushkevich formalism to the  $N_2$  and  $CO_2$  adsorption data ( $W_{0,N_2}$ ,  $W_{0,CO_2}$ ) [20]. For the characterization of the spent catalysts, the samples were recovered by filtration, dried overnight at  $60^\circ C$  and then outgassed as detailed above. Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was carried out using a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer with a high-sensitivity MCT/A detector. Spectra were obtained using the attenuated total reflectance method (ATR) on powdered samples, without KBr addition. Each spectrum was obtained by collecting 300 interferograms with  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution. The optical features of the catalysts were determined by UV–vis diffuse reflectance spectroscopy, recorded on a Shimadzu spectrometer (UV-2501) equipped with an integrating sphere and using  $BaSO_4$  as a blank reference. Measurements were recorded in the diffuse reflectance mode ( $R$ ) and transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient through the Kubelka–Munk function,  $F(R_\infty)$ . The morphology of the samples was observed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) with an X-ray Energy-Dispersive System (EDS) in a JEOL JSM-7001F, and in a FE-SEM apparatus (QuantaSEM, FEI), using an accelerating voltage of 25 kV.

### 3. Results and discussion

Before the photocatalytic runs, the catalysts were thoroughly characterized by different techniques. A more elaborated discussion on the physicochemical properties of the nanoporous carbon used as additive was reported in a previous study [18], however selected properties are herein shown for data interpretation purposes. It should be pointed out that the carbon additive is a nanoporous material with high surface area and pore volume (Table 1), thus the hybrid carbon/titania photocatalysts also shows an outstanding porosity. The carbon material is also characterized by a slightly acidic character (surface pH of 6.3), in agreement with a quite large oxygen content (elemental analysis rendered 15.9, 82.2 and 1.2 wt.% of oxygen, carbon and hydrogen, respectively, Table S1). Additional characterization of the carbon component was carried out by infrared and diffuse reflectance spectroscopy (Fig. 1). The infrared spectra of the nanoporous carbon (Fig. 1(b)) showed the presence of the broad band between 3200 and 3600  $\text{cm}^{-1}$  (representing the vibrations of OH moieties in water molecules and/or structural OH groups), a weak band at 1000  $\text{cm}^{-1}$ , representing C–O–vibrations, a more intense band at ca. 1400  $\text{cm}^{-1}$ , representing C–OH groups and a sharper band at 1672  $\text{cm}^{-1}$ , accounting for C=C from the aromatic ring mode conjugated carbonyl and carboxylate groups. A similar infrared pattern was obtained for the carbon/semiconductor photocatalysts, as expected since it was prepared by physical mixture of both components. For the same reason, no changes were detected in the optical features of the catalysts; as seen in Fig. 1(a), the reflectance spectrum of titania showed the characteristic absorption sharp edge of the anatase in the UV region lying above 400 nm; the incorporation of the carbon material results in a broader background absorption in the visible light region, while the absorption onset is the same.

In photocatalytic reactions involving porous materials, several reactions occur simultaneously upon irradiation of the catalysts (namely adsorption, direct photolysis and photocatalysis) and must be considered when comparing the performance of different systems. Due to the characteristics of our irradiation source (i.e., wavelength and incident flux, Fig. S1), the photolytic breakdown of phenol at  $\lambda > 200$  nm was quite large in terms of phenol conversion, reaching similar values of those obtained when the catalysts are irradiated (Table 2). However, the mineralization extent of the photolysis – estimated from the TOC values in solution after 6 h of illumination – was very poor (ca. 5% for direct photolysis and 55% in the presence of the catalyst, Table 2). This is important as it shows the need of an appropriate catalyst to further degrade the intermediates, thus enabling the comparison of the efficiency of both irradiation set-ups. Similar mineralization values have been reported in the literature for direct photolysis of phenol aqueous solutions at  $\lambda > 200$  nm using much powerful irradiation sources

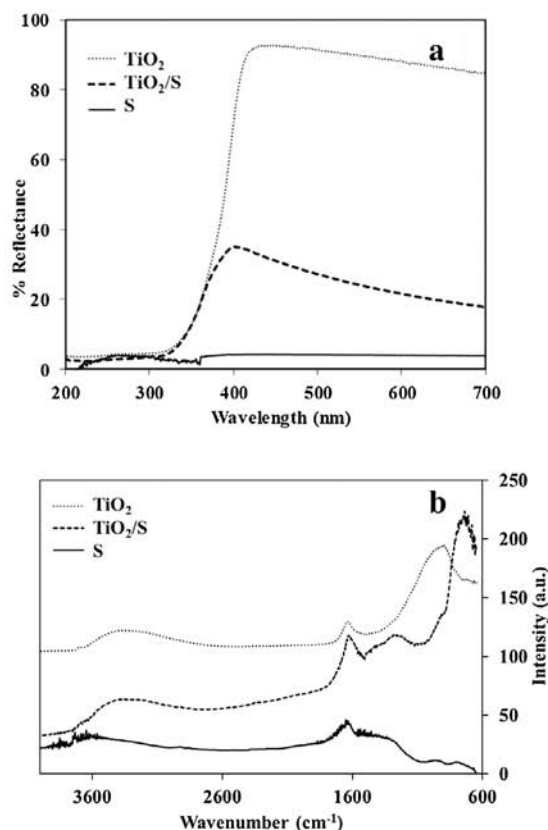


Fig. 1. Diffuse reflectance (a) and infrared (b) spectra of the catalysts.

(ca. 500 W) [21,22]. When the light below 360 nm was cut-off with the pyrex filter, the photolytic reaction was largely suppressed as inferred from the low phenol conversion after 6 h (i.e., 3%) with no noticeable mineralization. This finding was quite expected considering that the fraction of light absorbed by the aqueous phenol solution above 360 nm is negligible [13] and the dependence of the energy of the photons with the emission wavelength of the irradiation source [22].

Table 1

Main textural parameters obtained from gas adsorption data of the fresh and used catalysts (after the photocatalytic runs) at different illumination conditions. Data corresponding to the materials after the pre-equilibration in the dark (adsorption) is also included for comparison.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total}}^{\text{a}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Mesopores}}^{\text{b}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$W_{0.02}^{\text{c}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$W_{0.002}^{\text{c}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
TiO <sub>2</sub>	57	0.4	–	0.02	–
S	968	0.45	0.04	0.41	0.37
TiO <sub>2</sub> /S	484	0.23	0.02	0.21	0.16
$S_{\text{dark}}$	351	0.17	0.02	0.15	0.24
TiO <sub>2</sub> /S <sub>dark</sub>	236	0.13	0.02	0.11	–
$S_{\lambda > 200 \text{ nm}}$	354	0.17	0.02	0.15	0.29
TiO <sub>2</sub> /S <sub><math>\lambda &gt; 200 \text{ nm}</math></sub>	288	0.16	0.04	0.12	0.14
$S_{\lambda > 360 \text{ nm}}$	388	0.18	0.03	0.17	0.29
TiO <sub>2</sub> /S <sub><math>\lambda &gt; 360 \text{ nm}</math></sub>	288	0.16	0.04	0.12	0.14

<sup>a</sup> Evaluated at  $p/p^0 \sim 0.9$  to avoid the contribution of interparticle voids.

<sup>b</sup> Difference between  $V_{\text{Total}}$  and  $W_{0.02}$ .

<sup>c</sup> Evaluated from the Dubinin–Raduskevich approach.

**Table 2**

Phenol degradation, Total Organic Carbon values (TOC, in mg CL<sup>-1</sup>) and mineralization degree after 6 h of irradiation of the catalysts under varied illumination conditions. Initial TOC values correspond to the phenol concentration in solution after the pre-adsorption step.

	Conversion (%) <sup>a</sup>	TOC (mg CL <sup>-1</sup> )	TOC <sub>HPLC</sub> <sup>b</sup> (mg CL <sup>-1</sup> )	Mineralization (%)
Photolysis <sub>λ&gt;360nm</sub>	3	64.8	64.8	1
S <sub>λ&gt;360nm</sub>	21	61.5	61.5	5
TiO <sub>2</sub> <sub>λ&gt;360nm</sub>	54	51.3	39.2	21
TiO <sub>2</sub> /S <sub>λ&gt;360nm</sub>	62	50.4	40.3	22
Photolysis <sub>λ&gt;200nm</sub>	81	62.1	17.4	5
S <sub>λ&gt;200nm</sub>	85	30.6	12.6	53
TiO <sub>2</sub> <sub>λ&gt;200nm</sub>	70	43.6	25.2	33
TiO <sub>2</sub> /S <sub>λ&gt;200nm</sub>	84	29.3	11.4	55
2xTiO <sub>2</sub> /S <sub>λ&gt;200nm</sub>	88	24.6	15.3	62

<sup>a</sup> Catalyst loading 0.5 g L<sup>-1</sup>; 86 mg L<sup>-1</sup> phenol in solution at the beginning of illumination.

<sup>b</sup> Values calculated considering the aromatic intermediates detected by HPLC.

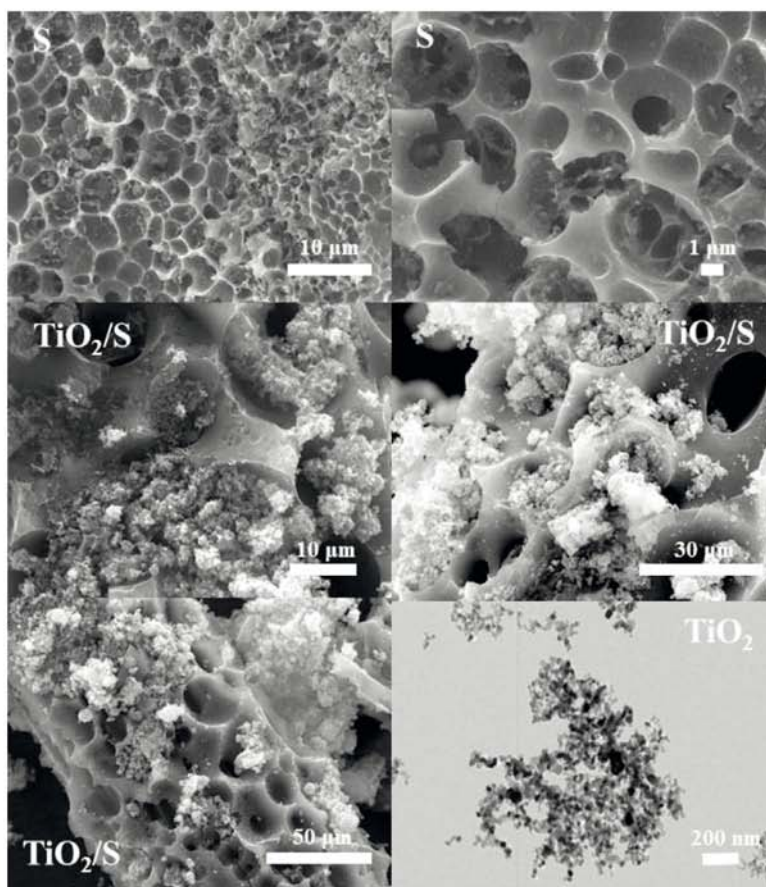


Fig. 2. SEM images of the catalysts.

As the yield of photolysis is highly dependent on the concentration of phenol in solution [23], controlling the extent of the non-catalyzed reaction is of paramount importance for comparing the performance of the catalysts. For this reason, the photocatalytic runs were carried out on catalysts previously exposed to phenol (pre-adsorption step), so as to allow the adsorption of the pollutant on the porosity at equilibrium conditions, and to maintain the

same initial concentration of phenol in the solution at the beginning of the illumination period. This procedure also enables to discriminate between the adsorption and photooxidation reactions, as both may take place simultaneously in porous catalysts.

The first step then consisted on evaluating the adsorption capacity of the catalysts at dark conditions (series dark) and the time needed to reach equilibrium during the pre-loading step. Phenol

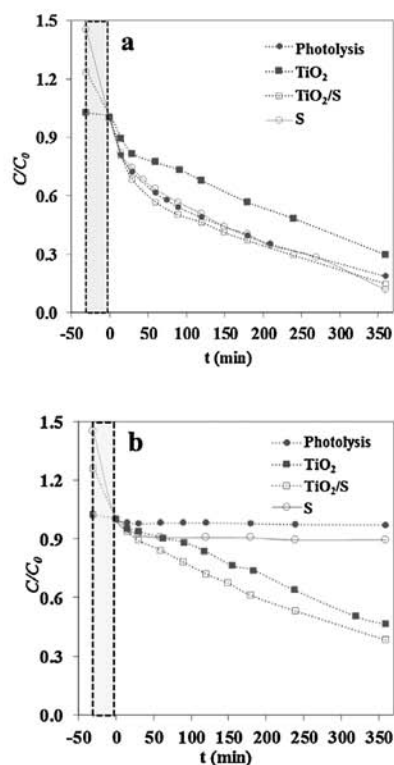


Fig. 3. Phenol concentration decay curves with the illumination time after irradiation at (a)  $\lambda > 200$  nm and (b)  $\lambda > 360$  nm. Negative times highlighted in shaded correspond to the pre-adsorption period of 30 min to equilibrate each system. Catalyst loading  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $86 \text{ mg L}^{-1}$  phenol in solution at the beginning of illumination.

adsorption kinetics was quite fast for all the catalysts, with the equilibrium being reached after 30 min (Fig. S2). The amount adsorbed by titania powders was negligible (below 3%), in agreement with the low porosity of the semiconductor (Table 1). In contrast, it was quite large for the carbon (ca.  $145 \text{ mg g}^{-1}$ ) and the carbon/titania photocatalyst (ca.  $70 \text{ mg g}^{-1}$ ), which is attributed to the open porosity of the catalyst provided by the carbon component (Table 1). Along with surface area and micropore volume, the open pore structure of the carbon matrix is also seen in the SEM images (Fig. 2) showing a globular structure with large cavities, characteristic of materials with high external area, hence favoring the adsorption kinetics. At converse, the uptake was almost negligible (below 3%) for bare titania, as expected based on its non-porous nature. Hence, the concentration of phenol in the solution was adjusted for each run considering the adsorption capacity of each catalyst, so as to obtain a constant value of  $86 \text{ mg L}^{-1}$  phenol in solution after the pre-equilibration step.

Figs. 3 and 4 show the evolution of phenol and its degradation intermediates in solution at different irradiation conditions. Several differences become clear; first, higher phenol conversions and mineralization were obtained when the catalysts are irradiated using light at  $>200$  nm (lamp without filter); this is consistent given the higher energy of the photons and the higher photon flux of the arriving radiation at the system measured by chemical actinometry. Second, phenol photooxidation conversion after 6 h was higher for  $TiO_2/S$  compared to bare  $TiO_2$  and regardless the illumination

conditions (Table 1), although, the effect was more pronounced at  $\lambda > 200$  nm (Fig. 3(a)). This is most remarkable bearing in mind that the amount of semiconductor in the catalyst (weight ratio 1:1) is half of the amount used in the experiments with titania, since the photocatalytic runs were carried out using a constant total solid loading of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ .

The extent of mineralization followed a similar trend, being the beneficial effect of the carbon more significant when the catalysts are exposed to light at  $\lambda > 200$  nm as seen in Table 1; while the values obtained for  $TiO_2$  and  $TiO_2/S$  exposed to light at  $\lambda > 360$  nm are rather similar, phenol mineralization increased by 1.5 times for the hybrid carbon/titania photocatalyst at  $\lambda > 200$  nm, with half the amount of titania as mentioned before. The higher efficiency of the photooxidation when the catalysts were exposed to more energetic light (lower wavelength) is in agreement with the light absorption features of the semiconductors, since it is well known that for titania only photons with energy above 3.2 eV (corresponding to  $\lambda < 400$  nm) are capable of promoting the electrons from the valence band.

For the carbon component, our previous studies using monochromatic light have shown that the intrinsic photochemical activity of nanoporous carbons (if any) is higher under UV light [13]. It is also interesting to note the distinct performance of the carbon material alone (in the absence of titania) with the irradiation source. When exposed to light at  $\lambda > 200$  nm in the absence of the semiconductor, a relatively high photooxidation yield was obtained. In fact, similar results were obtained for the nanoporous carbon ( $S_{\lambda > 200 \text{ nm}}$ ) and for carbon/titania ( $TiO_2/S_{\lambda > 200 \text{ nm}}$ ) under the same illumination conditions, indicating that the carbon material presents a certain level of self-photochemical activity. The conversions however dropped significantly when the pyrex filter was used to cut-off the light (Table 1), particularly for the carbon alone.

To further explore the superior performance of the hybrid carbon/titania photocatalyst compared to bare titania, additional photocatalytic runs were carried out varying the total solids loading between  $0.25$  and  $1 \text{ g L}^{-1}$  (Fig. 5(a) and (b)). Data of photolysis corresponding to zero catalysts loading is also plotted for comparison. The beneficial effect of the carbon component in the catalyst is clearly seen; for the experiments performed using a titania loading of  $0.25 \text{ g L}^{-1}$ , phenol conversion was under 40%, far below the 84% obtained for the hybrid carbon/titania photocatalyst with a total solids loading of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ , thus using an identical amount of  $TiO_2$ . When the total loading of the photocatalyst is raised to  $1 \text{ g L}^{-1}$  (sample labeled as  $2xTiO_2/S$ , see Fig. 5), for which the amount of semiconductor was doubled, a high and almost unchanged phenol conversion was observed, whereas the mineralization extent improved (Table 1). An enhanced performance of the yield with increasing the catalyst loading is rather common in heterogeneous photocatalysis [24]; in this case it also seems consistent as both individual components of  $TiO_2/S$  show some photoactivity (although very different) under adequate irradiation (Table 1).

The analysis of the porous features of the catalysts after the photocatalytic runs also revealed interesting information. First of all, it is worth noting that the accessible porosity of the nanoporous carbon after the pre-equilibration step in darkness ( $S_{\text{dark}}$ ) was largely reduced, which was expected considering the phenol uptake of this carbon. Second, the textural features of the used catalysts (after the photocatalytic runs) are larger than those of their corresponding counterparts after dark adsorption (Table 1), which indicates a lower pore clogging of the used catalysts after the photocatalytic runs than after the adsorption in dark conditions. The effect is similar for both illumination conditions, although it was more pronounced when the catalysts were exposed to light at  $\lambda > 200$  nm.

This is more clearly evidenced in the analysis of the narrow microporosity by means of the  $CO_2$  adsorption isotherms at

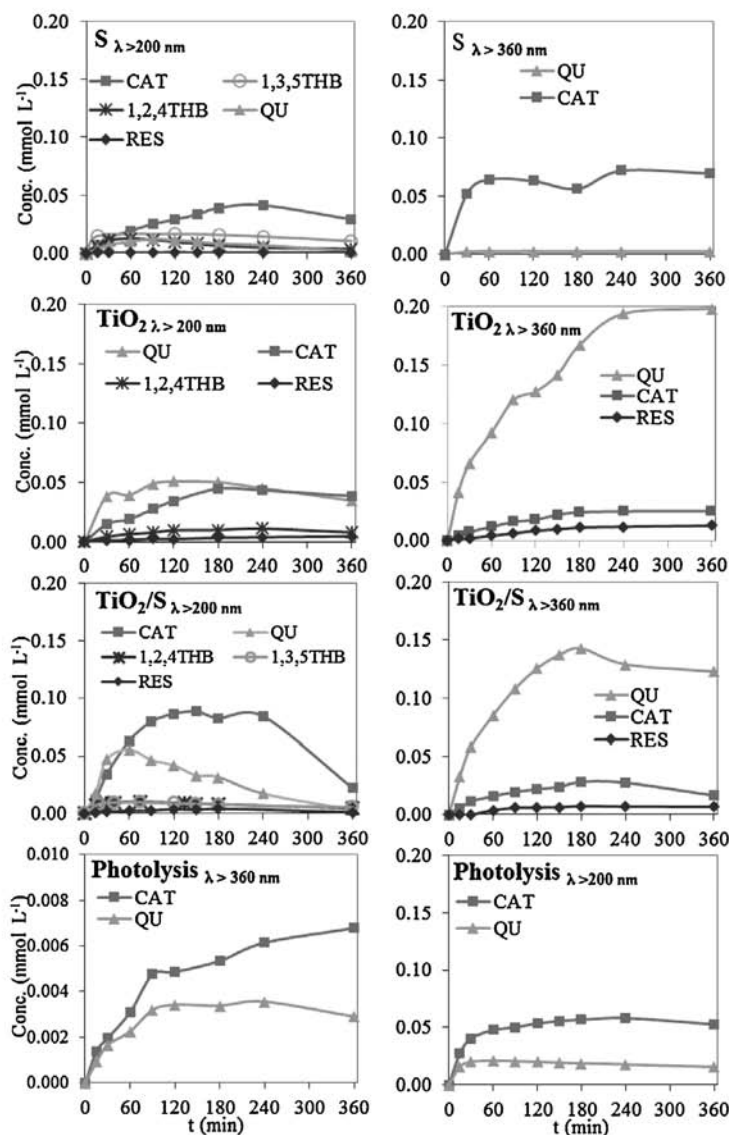


Fig. 4. Evolution of phenol degradation intermediates upon irradiation under different illumination conditions: QU-quinones; BZ-benzoquinone; CAT-catechol; RES-resorcinol; 124THB-1,2,4-trihydroxybenzene; 135THB-1,3,5-trihydroxybenzene. Catalyst loading  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $86 \text{ mg L}^{-1}$  phenol in solution at the beginning of illumination.

$0^\circ\text{C}$  (Fig. 6). According to literature the adsorption of phenolic compounds on hydrophobic nanoporous carbons at low coverage occurs preferentially on the narrow micropores [25,26]. Since the microporosity of the hybrid carbon/titania photocatalyst is inherited from the carbon component, investigating the evolution of the volume of narrow micropores allows clarifying the fate of the fraction of phenol initially adsorbed on the porosity of the carbon material in the course of the photocatalytic reaction.

The higher micropore volume of the catalysts illuminated for 6 h compared to the accessible porosity after the pre-equilibration step in darkness (series dark) demonstrates that neither phenol

nor its intermediates are accumulated (adsorbed) in the micropore network but rather decomposed due to the photocatalytic reaction. During the photocatalytic runs, a small fraction of the pollutants may be decomposed inside the carbon matrix, since the fraction retained in the porosity decreased compared to the starting of the illumination, and the concentration in solution does not rise. This is in agreement with our previous studies reporting the photodegradation of the adsorbed fraction for some nanoporous carbons [11,13].

Interestingly, the same trend was seen when the nanoporous carbon alone was exposed to light (Table 1), which points out to

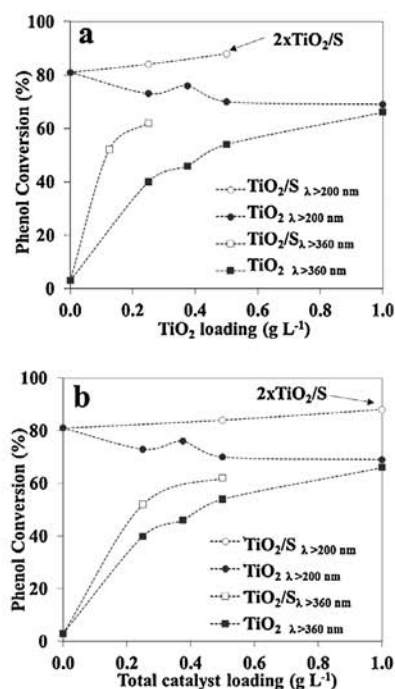


Fig. 5. Effect of the catalyst loading at different irradiation conditions: (a) effect of TiO<sub>2</sub> loading; (b) effect of the total catalyst loading (symbols represent experimental values while lines are guides for the eye). Catalyst loading 0.5 g L<sup>-1</sup>; 86 mg L<sup>-1</sup> phenol in solution at the beginning of illumination.

some level of photochemical activity for this carbon. Based on our previous studies [12], we attribute this to the ability of the carbon material to generate oxygen radicals when exposed to high energy light. The large amount of polyhydroxylated degradation intermediates also corroborates this. The concentration decay curves of phenol and intermediates upon irradiation of sample S showed an interesting pattern. When exposed to light at λ > 200 nm (high energy), the conversion of phenol is quite similar to that obtained from direct photolysis (Fig. 3), while the time evolution of intermediates detected in solution is markedly smaller (Fig. 4). This behavior is not accompanied by a clogging of the pore structure of the carbon (Fig. 6 and Table 1), which confirms that the disappearance of phenol (and intermediates) from the aqueous solution cannot be attributed to the accumulation in the porosity. Additionally, an outstanding mineralization was achieved (ca. 53% for S<sub>λ > 200 nm</sub>), a value comparable to that of TiO<sub>2</sub>/S and higher than that of direct photolysis and bare titania (Table 1).

When the filter is used (light at λ > 360 nm), the conversion of phenol obtained upon irradiation of the nanoporous carbon alone is quite small; the concentration decay curve displays an interesting shape with a sharp decrease at short irradiation times (Fig. 3) followed by a steady conversion above 60 min. As discussed above, the accessible microporosity of the carbon after the photocatalytic runs is still higher than that after dark adsorption, indicating some photoactivity. However, the plateau indicates that the photochemical reaction is stopped after 60 min of illumination; under these illumination conditions (λ > 360 nm) the contribution of direct photolysis of phenol can be neglected, thus data suggests that the photoactive sites of the carbon under visible light are consumed or deactivated in the course of the reaction.

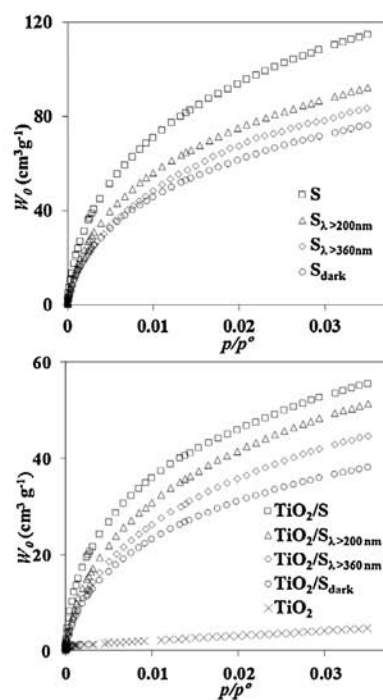


Fig. 6. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms obtained at 0 °C on the as-received and exposed catalysts at different illumination conditions.

In a previous study [18] we observed that the incorporation of the nanoporous carbon in the catalyst does not affect the degradation mechanism of phenol under visible light. Indeed, as seen in Fig. 4, similar intermediate patterns were obtained for TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/S when exposed to light at λ > 360 nm, with quinones (due to the pH dependence of hydroquinone and benzoquinone, these are discussed together as total quinones, QU) as predominant compounds. The concentration of intermediates steadily increases with time for titania; in contrast it reaches a maximum after ca. 3 h of irradiation for TiO<sub>2</sub>/S, pointing out a faster degradation of phenol and its intermediates.

A different trend appeared when the samples were irradiated with light at λ > 200 nm. Overall, the intermediate products are the same as those detected when the filter is applied, although their amount and distribution is different. A marked regioselectivity is noticed towards the preferential oxidation in the *ortho* position to form catechol (over *meta* or *para* positions in resorcinol and hydroquinone) in the case of samples S and TiO<sub>2</sub>/S and for the non-catalyzed reaction (photolysis λ > 200 nm). In the case of TiO<sub>2</sub>, the amount of CAT increased although QU are still the major intermediates. Interestingly, a similar regioselectivity to the formation of CAT over QU has been reported for other nanoporous carbons under UV illumination [11]. This is important since CAT has a higher reactivity over QU [27], which would account for the improved conversion of phenol upon irradiation at λ > 200 nm. Additionally, trace concentrations of trihydroxylated benzenes (i.e., 1,2,4-trihydroxybenzene and 1,3,5-trihydroxybenzene) were detected for all three catalysts, not seen in the photolytic breakdown under the same illumination conditions nor upon irradiation with light at λ > 360 nm. The formation of polyhydroxylated subproducts suggests that more hydroxyl



radicals are involved when the reaction is carried out using light at  $\lambda > 200$  nm and catalysts.

Doubling the amount of TiO<sub>2</sub> in the catalyst (sample 2xTiO<sub>2</sub>/S) reversed the distribution of the intermediates (Fig. S3 in Supplementary Information), showing again the predominance of QU over CAT, following the same trend as TiO<sub>2</sub>. Thus it seems that the distribution of the intermediates depends on the composition of the catalysts, with QU being favored over CAT at low energy photons and when titania is the major component of the photocatalyst (either TiO<sub>2</sub> alone or high loadings in the catalyst), and vice versa when the carbon component is added to the catalyst composition. Both cases indicate that the photooxidation of phenol proceeds through the *ortho*- and *para*-substitution, which are the preferred positions in electrophilic substitutions of aromatic rings [27]. The formation of polyhydroxylated compounds along with the accumulated amounts of intermediates – suggesting lower photooxidation reactivity than phenol itself – are also characteristics of electrophilic mediated pathways.

Another distinctive aspect of the photocatalytic runs under different illumination conditions is the variation of the solution pH observed for all the studied systems (photolysis and photocatalysis). The initial solution pH decreased between 1 and 3 pH units within the first 3 h of irradiation using light at  $\lambda > 200$  nm, as opposed to a fall by 0.5 units when the filter was used (light at  $\lambda > 360$  nm). Such pH variation is consistent with the difference between TOC and TOC<sub>HPLC</sub> values (Table 1), which account for the amount of short-chain alkyl acids present in solution at the end of the reaction. In fact, a smaller difference between these values, that is, a lesser amount of acids, is observed when a higher mineralization is obtained. This is also consistent with the above-mentioned mechanism based on electrophilic additions leading to the regioselective oxidation in the *ortho* position, which are more favored at acidic pH [27].

Additionally, the stability of the catalysts was confirmed upon irradiation of suspensions in water in the absence of phenol. Regardless the illumination conditions (lamp with and without filter), the carbon component was found to be stable when illuminated alone or in the hybrid TiO<sub>2</sub>/carbon catalysts, as inferred from the elemental analysis of the samples (Table S1). On the other hand, according to the results previously obtained with TiO<sub>2</sub> powders and TiO<sub>2</sub>/carbon composites [28] the slightly acidic characteristics of the sisal based allow us to anticipate the re-use of the catalysts in consecutive phenol photooxidation cycles.

#### 4. Conclusions

We have investigated the dependence of the photochemical activity of hybrid titania/carbon photocatalysts with the wavelength of the irradiation source, by using polychromatic light and a pyrex filter to remove the contribution at  $\lambda < 360$  nm. Phenol photooxidative efficiencies were larger at  $200 < \lambda < 600$  nm for both the photolytic and catalyzed reactions. The use of a nanoporous carbon as additive increased both the photoconversion of phenol and the mineralization extent using half of the amount of the semiconductor. The effect was more pronounced at  $\lambda < 200$  nm. Photocatalytic runs carried out with the carbon material alone (in the absence of titania) demonstrated a certain level of intrinsic photochemical activity of the nanoporous carbon additive under both irradiation conditions. When the light is filtered at  $\lambda > 360$  nm, the conversion of phenol upon irradiation of the nanoporous carbon alone dropped significantly with a steady conversion above 60 min, suggesting that the photoactive sites of the carbon under visible light are consumed or deactivated in the course of the reaction.

In all the studied systems the photooxidation of phenol follows an electrophilic mediated pathway, with a marked regioselectivity

depending on the composition of the catalyst and the illumination conditions. Quinones are favored over catechol at low energy photons and when titania is the major component of the photocatalyst (either TiO<sub>2</sub> alone or high loadings in carbon/titania catalyst), and vice versa when the carbon component is added to the catalyst composition. At  $\lambda > 200$  nm higher amounts of polyhydroxylated intermediates were detected, suggesting that more hydroxyl radicals are involved under these illumination conditions.

#### Acknowledgments

The authors thank Cordex (Portugal) for kindly supplying sisal. The financial support to CQB (UID/MULTI/00612/2013), and MINECO (CTM2014/56770-R, AIB2010-PT00209) is also acknowledged. MAA and ASM thank FCT for their PhD (SFRH/BD/71673/2010) and Post-Doc (SFRH/BPD/86693/2012) fellowships, respectively. RJC thanks PCTI Asturias Fondos Feder for her Severo Ochoa fellowship. The authors thank Dr. Matos for fruitful discussion.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.036>.

#### References

- [1] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Interscience, New York, 1989.
- [2] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297.
- [3] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 41–72.
- [4] J.L. Faria, W. Wang, *Carbon Materials for Catalysis*, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 2009, pp. 481–506.
- [5] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (1998) 281–291.
- [6] J. Araújo, 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, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 161–172.
- [7] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 427–433.
- [8] Y. Yu, J.C. Yu, J.-G. Yu, Y.-C. Kwok, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, *Appl. Catal. A: Gen.* 289 (2005) 186–196.
- [9] R.R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 177–184.
- [10] C.O. Ania, L.F. Velasco, T. Valdes-Solis, *Novel Carbon Adsorbents*, in: J.M.D. Tascon (Ed.), Elsevier, London, 2012, pp. 521–547.
- [11] L.F. Velasco, I.M. Fonseca, J.B. Parra, J.C. Lima, C.O. Ania, *Carbon* 50 (2012) 249–258.
- [12] L.F. Velasco, V. Maurino, E. Laurenti, C.O. Ania, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 310–315.
- [13] L.F. Velasco, J.C. Lima, C.O. Ania, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 4146–4148.
- [14] M. Haro, L.F. Velasco, C.O. Ania, *Catal. Sci. Tech.* 2 (2012) 2264–2272.
- [15] T.J. Bandoz, J. Matos, M. Seredych, M.S.Z. Islam, R. Alfano, *Appl. Catal. A: Gen.* 445 (2012) 159–165.
- [16] Y. Luo, Y. Heng, X. Dai, W. Chen, J. Li, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2521–2525.
- [17] A.S. Mestre, A.S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, *Biores. Technol.* 102 (2011) 8253–8260.
- [18] M.A. Andrade, R.J. Carmona, A.S. Mestre, J. Matos, A.P. Carvalho, C.O. Ania, *Carbon* 76 (2014) 183–192.
- [19] H.K. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2105–2146.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, second ed., Academic Press, Amsterdam, 2014.
- [21] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Chemosphere* 41 (2000) 120–1209.
- [22] B. Bayarri, M.N. Abellan, J. Gimenez, S. Esplugas, *Catal. Today* 129 (2007) 231–239.
- [23] M. Shanmuga Priya, *IE(J) Chem. Eng.* 90 (2009) 10–16, *Journal of The Institution of Engineers (Chemical Engineering Division)*, Vol: 90, September 2009, pp. 10–16.
- [24] J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 461–468.
- [25] L.F. Velasco, C.O. Ania, *Adsorption* 17 (2010) 247–254.
- [26] C. Moreno-Castilla, *Carbon* 42 (2004) 83–94.
- [27] V. Prakash Reddy, G.K. Surya-Prakash, *The Chemistry of Phenols*, in: Z. Rappoport (Ed.), John Wiley & Sons, England, 2003, pp. 600–660.
- [28] L.F. Velasco, R.J. Carmona, J. Matos, C.O. Ania, *Carbon* 73 (2014) 206–215.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



## Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons

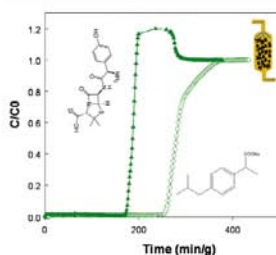


Hayet Mansouri<sup>a,b</sup>, Rocio J. Carmona<sup>b</sup>, Alicia Gomis-Berenguer<sup>b</sup>, Souad Souissi-Najar<sup>a</sup>, Abdelmottaleb Ouederni<sup>a</sup>, Conchi O. Ania<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Engineering Process and Industrial System (LR GPSI), National School of Engineers of Gabes (ENIG), University of Gabes (UG), Omar Ibn Elkhattab Street, 6029 Gabes, Tunisia

<sup>b</sup>Group of Adsorption and Environmental Remediation on Porous Solids (ADPOR), Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 31 October 2014  
Accepted 5 December 2014  
Available online 13 December 2014

**Keywords:**  
Competitive adsorption  
Binary mixtures  
Pharmaceuticals  
Dynamic breakthrough experiments  
Real wastewater

### ABSTRACT

This work investigates the competitive adsorption under dynamic and equilibrium conditions of ibuprofen (IBU) and amoxicillin (AMX), two widely consumed pharmaceuticals, on nanoporous carbons of different characteristics. Batch adsorption experiments of pure components in water and their binary mixtures were carried out to measure both adsorption equilibrium and kinetics, and dynamic tests were performed to validate the simultaneous removal of the mixtures in breakthrough experiments. The equilibrium adsorption capacities evaluated from pure component solutions were higher than those measured in dynamic conditions, and were found to depend on the porous features of the adsorbent and the nature of the specific/dispersive interactions that are controlled by the solution pH, density of surface charge on the carbon and ionization of the pollutant. A marked roll-up effect was observed for AMX retention on the hydrophobic carbons, not seen for the functionalized adsorbent likely due to the lower affinity of amoxicillin towards the carbon adsorbent. Dynamic adsorption of binary mixtures from wastewater of high salinity and alkalinity showed a slight increase in IBU uptake and a reduced adsorption of AMX, demonstrating the feasibility of the simultaneous removal of both compounds from complex water matrices.

© 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

\* Corresponding author.  
E-mail address: conchi.ania@incarcsic.es (C.O. Ania).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>  
0021-9797/© 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

For the last few decades, concern and awareness of potential problems related to water pollution due to the occurrence of emerging contaminants are of growing interest among society

[1,2]. These compounds are chemicals that originate from industrial, agricultural and human activities, very often as consumer products and by-products used every day. Many of these compounds are hardly biodegradable, for which much is yet unknown on their fate and potential impact on human health [3,4] and environment [5,6], as well as on current water treatment technologies [2,7]. Besides, most of them are not yet included in routine monitoring programs worldwide, although there is a widespread consensus that it is urgent to undertake actions as different levels [8].

Pharmaceuticals represent an overgrowing fraction of trace emerging contaminants in urban aquatic environments due to their worldwide consumption. Although concentrations are usually much lower than the therapeutic doses, they are continually introduced in the environment; so the levels remain quite constant, raising considerable toxicological concerns to human health and aquatic ecosystems, particularly when present as components of complex mixtures [7,9].

Most of them are only poorly removed and/or degraded by conventional biological treatment, for which their removal by wastewater treatment plants is a major subject of concern [10–14]. Hence the actual challenge in wastewater treatment is to upgrade existing treatment plants with more efficient end-of-pipe technologies to face the emerging micropollutants. In previous studies we have reported the limitations of activated sludge treatment technologies in removing several pharmaceuticals and their metabolites from sewage waters, pointing out the need for improving current treatment technologies [15]. The studies also highlighted the effectiveness of adsorption technology based on activated car-

bons as post-treatment process to face water pollution due to organic micropollutants [8,14]. On the other hand, most studies on the removal of pharmaceuticals on activated carbons report adsorption capacities from single component solutions [16–18], while studies on the removal of mixtures are scarce [19–22].

Thus the main objectives of this work are to study the competitive adsorption of pharmaceutical compounds on nanoporous carbon adsorbents of varied characteristics, and to compare the removal efficiencies from equilibrium and dynamic adsorption tests on single component solutions and mixtures. Ibuprofen (IBU) and amoxicillin (AMX) were selected as representative of highly consumed pharmaceuticals (widely used human and veterinary applications) currently detected on all sorts of water.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Ibuprofen and amoxicillin sodium salts were purchased from Sigma-Aldrich (reagent purity) and used without further purification. Unless otherwise stated, all solutions were prepared with ultra-pure water obtained from Milli-Q water purification Systems without pH adjustment. For clarity, the structural formula and selected physicochemical properties of the studied pharmaceuticals are shown in Table 1 and Fig. 1. Two activated carbons prepared from activation of a lignocellulosic precursor (olive stones) were chosen for this study. Sample OP was synthesized by physical activation of the carbonized precursor using CO<sub>2</sub> (10 mL/min, 800 °C, 50% burn-off degree) and sample OC was obtained by chemical activation of the raw precursor using phosphoric acid (300 mL/min N<sub>2</sub>, 450 °C, 150 min, ratio precursor:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> of 1:3). Based on the different conditions of the physical and chemical activation procedures, the prepared materials are expected to display very different porous features. Activated carbon OPox was obtained by wet oxidation of OP in a saturated solution of ammonium persulfate in 4 N sulfuric acid (1 g carbon:10 cm<sup>3</sup> oxidizing solution, stirring overnight). The sample was extensively washed in a Soxhlet apparatus to remove any water-soluble species and the excess of oxidizing agent. Before usage, all the samples were washed in distilled hot water, dried at 60 °C overnight and stored in a desiccator. A particle size fraction between 0.212 and 0.710 mm was selected for all the adsorbents.

**Table 1**  
Physicochemical properties of ibuprofen and amoxicillin.

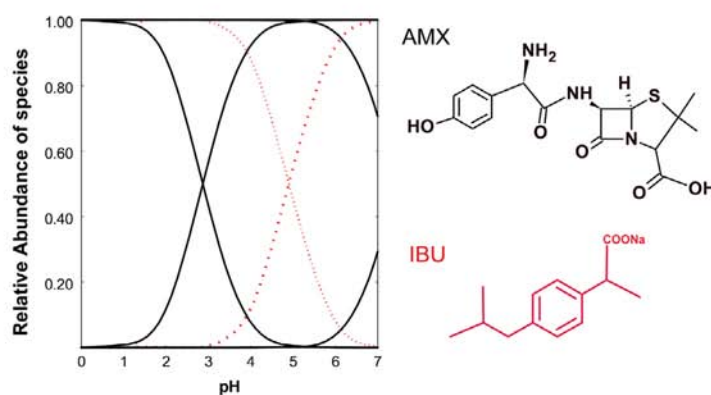
	Ibuprofen	Amoxicillin
Molecular formulae	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Na	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S·3H <sub>2</sub> O
CAS number	31,121-93-4	26,787-78-0
Molecular weight	228.26 g mol <sup>-1</sup>	387.4 g mol <sup>-1</sup>
Log K <sub>ow</sub>	3.5–3.97 <sup>a,b</sup>	0.87 <sup>b</sup>
pK <sub>a</sub>	4.91 <sup>b</sup>	2.4, 7.4, 9.6 <sup>c</sup>
Water solubility (25 °C)	0.1 g L <sup>-1b</sup>	1–3 g <sup>-1d</sup>
Molecular size (nm)	1.03 (l) × 0.52 (w) × 0.43 (t) <sup>b</sup>	1.24 × 0.56 × 0.46

<sup>a</sup> NIST DATABASE, www.nist.gov.

<sup>b</sup> Ref. [8].

<sup>c</sup> Ref. [31].

<sup>d</sup> <http://www.drugbank.ca/drugs/db01060> (drug Bank).



**Fig. 1.** Molecular structure and speciation diagram of IBU (red dashed line) and AMX (black solid line) in aqueous solution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

## 2.2. Batch equilibrium adsorption from single component solutions and binary mixtures

To study the adsorption kinetics, 100 mL of unbuffered solution of each compound (initial concentration  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) were mixed with ca. 30 mg of activated carbon in dark glass flasks and continuously stirred (100 rpm) at  $25^\circ\text{C}$  in a thermostatic regulated water bath. The pH of IBU and AMX solutions without any adjustment was ca. 4.3. Aliquots were measured at different time intervals until equilibrium was attained. Solutions were filtered and the concentration was measured on a Shimadzu 2501 UV–Vis spectrophotometer at the corresponding wavelength of each compound (ca. 230 nm for IBU and 272 nm for AMX). The composition of the solutions was also analyzed by reverse-phase HPLC in an apparatus equipped with a photodiode array detector. The separation was conducted using a Spherisorb C-18 column with  $5 \mu\text{m}$  particle size ( $4.0 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ ) using water (0.1% phosphoric acid):MeOH (ratio equal to 85:15) as mobile phase in isocratic mode (flow rate of  $0.7 \text{ mL min}^{-1}$ , injection volume of  $20 \mu\text{L}$ ). The concentration of each compound was calculated based on the relative peak areas, using standards of known concentrations for quantification. Equilibrium adsorption isotherms were also carried out from unbuffered solutions of initial concentration ranging from 5 to  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . All adsorption assays were made in triplicate. The amount adsorbed was determined according to  $Q_t = (C_0 - C_t)V/m$ , where  $Q_t$  is the amount ( $\text{mg g}^{-1}$ ) adsorbed at time  $t$ ,  $C_0$  is the initial concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  is the concentration at time  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  is the volume (L) of the adsorbate solution and  $m$  is the mass (g) of dried carbon. Experiments were carried out on individual component solutions and mixtures of IBU and AMX of various molar concentrations.

## 2.3. Dynamic breakthrough curves

For the dynamic adsorption experiments (fixed-bed mode operation) the adsorbents were packed into a stainless steel column of 1 cm inner diameter and 5 cm length (ca. bed volume,  $BV = 4 \text{ mL}$ ). Before the experiments, the columns were rinsed with deionized water for at least 60 min (or until the absorbance of the effluent from the column was zero). The volume was completed with glass balls in order to avoid dead volumes and preferential channels. The aqueous solutions containing the known concentrations of the pharmaceuticals were continuously fed to the column at a flow rate of  $4 \text{ mL/min}$  and the inlet concentration of the pollutants was set to 100 ppm. The effluent from the column was collected and monitored online by UV–Vis spectrophotometry and aliquots were also analyzed by HPLC as described. After saturation, the columns were rinsed in water. Experiments were carried out on individual component solutions (initial concentration of 100 ppm), and 1:1 binary mixtures of IBU and AMX. To evaluate the effect of the water matrix, a treated wastewater from a wastewater treatment plant was used, and the adequate amounts of IBU and AMX were spiked into it.

**Table 2**

Main textural parameters of the investigated materials obtained from gas adsorption data ( $\text{N}_2$  at  $-196^\circ\text{C}$  and  $\text{CO}_2$  at  $0^\circ\text{C}$ ), elemental analysis (wt.%, DAF basis) and pH of the point of zero charge.

	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$ , STP	$V_{\text{TOTAL}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ , STP	$V_{\text{micro}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ , STP	$V_{\text{meso}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ , STP	$W_0$ (DR, $\text{N}_2$ ), $\text{cm}^3/\text{g}$ , STP	$W_0$ (DR, $\text{CO}_2$ ), $\text{cm}^3/\text{g}$ , STP
OP	1055	0.733	0.368	0.335	0.54	0.25
OC	1106	0.560	0.385	0.122	0.39	0.20
OPox	903	0.634	0.203	0.164	0.32	0.26
	C	H	N	O	S	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
OC	78.8	2.1	0.2	18.8	0.04	5.6
OP	86.2	0.5	0.5	12.7	0.01	9.5
OPox	75.4	0.7	0.2	23.6	0.04	3.4

## 2.4. Characterization of the adsorbents

The porosity of the samples was characterized by measuring the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms at  $-196$  and  $0^\circ\text{C}$ , respectively (ASAP 2010 and Tristar 3020, Micromeritics). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum (ca.  $10^{-3}$  torr) at  $120^\circ\text{C}$  overnight. The isotherms were used to calculate the specific surface area,  $S_{\text{BET}}$ , total pore volume,  $V_{\text{TOTAL}}$ , while the micropore volumes were analyzed using the Dubinin–Radushkevich formalism to the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  adsorption data ( $W_{0,\text{N}_2}$ ,  $W_{0,\text{CO}_2}$ ) [23]. The distribution of narrow micropore sizes was obtained from the Dubinin–Stoeckli theory [24] applied to the  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms. Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. The surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) using the mass-titration procedure, according to the experimental procedure described elsewhere [25]. Briefly about 0.25 g of carbon powders were dispersed in a suitable volume of distilled water and stirred at room temperature -solid/water ratios (w/v) of 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 and 16 were measured-. Once equilibrium had been reached, the pH value was measured using a glass electrode. Fresh distilled water was then added in order to obtain the next solid/water fraction. The plateau in the plot of equilibrium pH vs. solid/mass fraction corresponded to the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  value of the activated carbon. The samples were further characterized by thermogravimetric analysis in a Setaram Labsys instrument, using a nitrogen flow rate of  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , at a heating rate of  $15^\circ\text{C min}^{-1}$ , up to a final temperature of  $900^\circ\text{C}$ . For each experiment, about 25 mg of a carbon sample was used.

## 3. Results and discussion

It is known that certain penicillin-derived compounds (AMX being one of them) are unstable in aqueous solutions and might decompose under different pH conditions [18,26]. Given the differences in the surface acidity/basicity of the nanoporous carbons used in this study (Table 2), we first evaluated the stability of IBU and AMX solutions at different pH between 2 and 10 by monitoring the evolution of the UV–Vis spectrum and concentration over time. Both compounds were stable at all studied pH for over a week, with no evident modifications in the concentrations or the species detected in solution upon time or after contact with the activated carbons in blank experiments (also confirmed by the HPLC analysis of the solution). Hence any likely changes in the concentration in solution arising from hydrolysis/breakdown reactions have been discarded.

### 3.1. Batch adsorption from single component solutions and binary mixtures

Fig. 2 shows the rate of IBU and AMX adsorption from single component solutions on the studied activated carbons. Similar

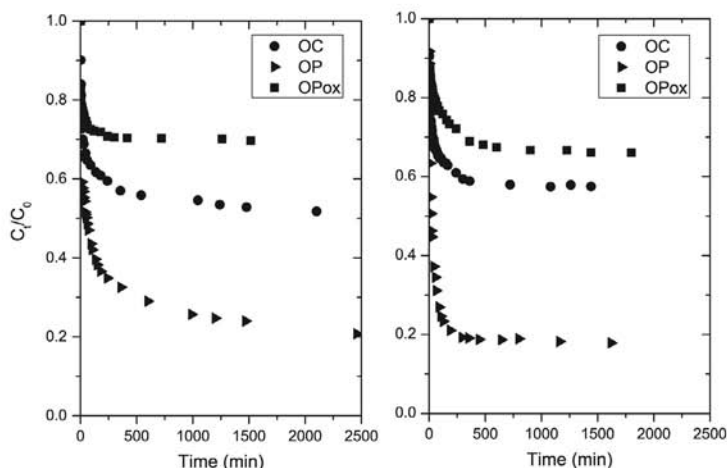


Fig. 2. Adsorption kinetic curves of amoxicillin (left) and ibuprofen (right) from single component solutions on the studied nanoporous carbons.

Table 3

Pseudo-second order ibuprofen adsorption parameters for the studied carbon samples:  $q_{e,calc}$  is the uptake at equilibrium;  $k_2$  is the pseudo-second order rate constant;  $R^2$  is the coefficient of determination;  $h_0$  is the initial adsorption rate and  $t_{1/2}$  is the half-life time.

	$q_{e,calc}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^6$ (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$h_0$ (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (h)
<i>Ibuprofen</i>					
OC	0.78	1.53	0.99	5.2	13
OP	1.30	1.27	0.89	10.1	15
OPox	0.61	1.75	0.89	3.5	18
<i>Amoxicillin</i>					
OC	0.38	0.59	0.88	1.4	30
OP	0.28	1.65	0.95	1.3	19
OPox	0.16	1.14	0.74	0.5	36

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_e - q_c)^2}{\sum (q_e - q_m)^2}$$

where  $q_e$  is the experimental uptake,  $q_c$  is the equilibrium uptake calculated from the model and  $q_m$  is the average experimental uptake.

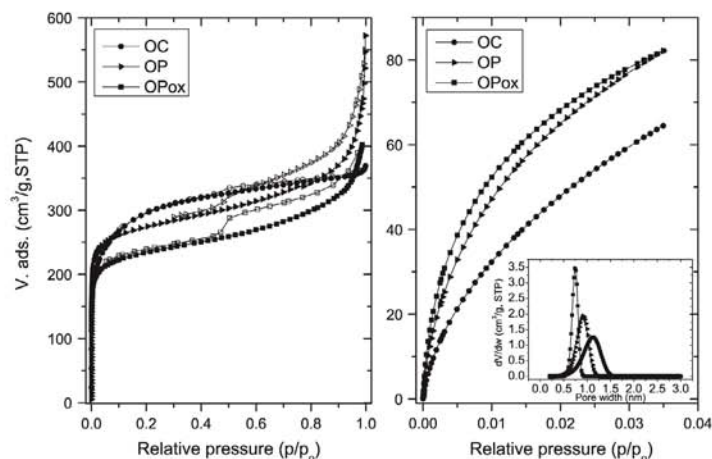


Fig. 3. (left) Nitrogen and (right) carbon dioxide adsorption/desorption isotherms at  $-196$  and  $0$  °C, respectively, of the selected nanoporous carbons (close symbols represent adsorption; empty symbols represent desorption). Inset: narrow micropore size distribution evaluated from the carbon dioxide adsorption data using the DS method.

kinetic profiles were obtained for both IBU and AMX regardless the nature of the carbon adsorbent, although the uptake at equilibrium conditions (long times) was very different for the studied carbons. The experimental data were fitted by a pseudo-second order

kinetic model [27], with correlation coefficients ( $r^2$ ) higher than 0.99 along with high determination coefficients ( $R^2$ ) for all the carbons (Table 3). Data was also fitted to the pseudo-first order kinetic model, but the correlations (not shown) were very unfavorable.

Quite fast adsorption kinetics were obtained for all three studied carbons with similar rate constants (Table 3) and equilibrium conditions attained after 24 h and most of the uptake within the first 8 h for all adsorbate/carbon systems. The rapid adsorption is attributed to the presence of a large network of transport pores (mesopores) in the studied activated carbons, being the effect somewhat more visible for carbon OP due to its larger mesopore volume (Table 2). The fast kinetics also indicates that accessibility restrictions do not apply, which is in good agreement with the molecular dimensions of ibuprofen (ca.  $1.03 \times 0.52 \times 0.43$  nm) [8] and amoxicillin (ca.  $1.24 \times 0.56 \times 0.46$  nm, computed from ChemSketch software after 3D optimization for the lowest energy configuration) and the mean micropore size of the carbons evaluated from gas adsorption data (Fig. 3, inset) indicating that the microporosity is accessible to the adsorbed molecules. The higher initial adsorption rate of both compounds in carbon OP is attributed to the presence of narrower micropores, as seen in the analysis of the micropore size distribution evaluated from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms (Fig. 3, inset).

The values of the initial adsorption rate ( $h_0$ ) of IBU and AMX varied according to the micropore volume of the carbons (Table 2), with lower values for the oxidized carbon (for both compounds) suggesting that a different adsorption mechanism applies for this material. Similar results showing the dependence of the surface chemistry of carbon adsorbents on the adsorption kinetics have been reported for other emerging contaminants such as caffeine and paracetamol [18,30–32].

It is interestingly to note that despite the similarities in the textural features of all three studied carbons (Fig. 3 and Table 2), important differences are obtained on the uptake of both compounds. Indeed, the chosen activated carbons present quite similar porous features with surface areas between 900 and 1100 m<sup>2</sup>/g and type I N<sub>2</sub> adsorption isotherms according to BDDT classification [23] indicating that these are essentially microporous carbons. Sample OP, prepared by physical activation also presented a well-developed mesoporosity. Differences in porosity became more evident by the analysis of the narrow microporosity inferred from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. The micropore volumes detected by CO<sub>2</sub> were smaller than those of N<sub>2</sub> ( $W_{0,N_2} < W_{0,CO_2}$ ) for all the carbons, indicating wide distribution of micropore sizes in all the samples. More interestingly, sample OP displayed a narrower micropore size distribution than the carbon obtained by chemical activation (Fig. 3, inset). This is most interesting, since OP carbon displays the highest micropore volume with a well developed mesoporous structure (Table 2,  $V_{meso}$ ); such combination would explain the large differences in the uptake of IBU and AMX among the carbons.

It should be noted that the adsorption capacities of IBU and AMX were drastically reduced upon surface functionalization of carbon OP, despite no significant changes were observed in the adsorption rate. To understand this we must take into account the modifications induced in the carbon upon the oxidation in terms of chemistry and porosity. First of all, oxidation of sample OP brought about a slight decrease of the porous features seen by N<sub>2</sub> probe (Table 2) accompanied by a slight increase in the population of narrow micropores determined by CO<sub>2</sub> adsorption at 0 °C (Fig. 3). This is typically observed upon functionalization of carbons prepared from lignocellulosic precursors due to the destruction of some thin pore walls and/or blocking of the pore entrances by the O-groups [28]. However the effect is quite small for herein studied carbon, thus cannot account for the twofold decrease in IBU and AMX retention (i.e., 57% and 46% fall for AMX and IBU, respectively); the observed trend that can only be attributed to the modifications of the surface charge density of the carbon and the ionization state of the adsorbates (both weak electrolytes) upon oxidation.

In this regard, the elemental analysis and corresponding values of the pH<sub>PZC</sub> of the studied carbons are shown in Table 2. As seen, pristine OP and OC carbons present rather large oxygen contents characteristic of materials prepared from lignocellulosic precursors [29,30] but quite different surface acidity. Sample OP has a basic character as expected considering the synthetic route, whereas the carbon prepared by activation using phosphoric acid shows a slightly acidic character. Based on the thermal profile of the carbon (Fig. S1 in the Electronic Supporting Information File, ESI) showing the absence of O-groups of acidic nature typically desorbing below 500 °C and low content of P (detected by SEM-EDX) suggesting a negligible contribution of acidic P-groups on the carbon surface, we attribute the acidic pH of carbon OC to the residual acid used during the activation step that would remain inside the pore network of the carbon (even after extensive washing).

We have observed similar findings in activated carbons subjected to acid digestion at mild temperatures [33]. Additional evidences corroborating this observation were obtained by some other complementary techniques (Fig. S2 in ESI). On the other hand, the oxidation gave rise to significant increase in the oxygen content accompanied by a fall in the surface pH, due to the incorporation of O-functionalities mainly of acidic character.

According to the dissociation constants of IBU and AMX (Table 2, Fig. 1) and the solution pH during adsorption (ca. 4 pH units), AMX exists in its neutral/zwitterionic form due to the dissociation/protonation of the carboxylic (ca. over 90 mol%) and amine moieties (ca. 99 mol%), respectively [31]. On the other hand, the surface of carbon OPox is negatively charged (pH<sub>PZC</sub> < solution pH), all of this leading the occurrence of repulsive interactions that drastically reduce the amount adsorbed. This effect is less visible for IBU as it is a weaker electrolyte than AMX, thus the protonated (neutral) species are dominant in solution (anionic form accounts for about 10 mol%). Competitive adsorption of water molecules should also be considered as oxidation renders the carbon more hydrophilic. Similar trends have been reported for charged aromatic compounds, including pharmaceuticals [32,34,35]. Furthermore, the oxygen groups located on the edges of the graphitic planes of the carbon adsorbent act as electron-withdrawing groups of the p electron density of the aromatic rings, weakening the dispersive interactions between the p-electrons of the aromatic ring of IBU and AMX and those of the graphene planes of the carbon materials [32]. The negative (repulsive) interactions between the surface groups of OPox carbon and the moieties of IBU and AMX have a clear effect on the adsorption capacity of the carbons but do not seem to affect the adsorption rate.

The adsorption isotherms of IBU and AMX on the studied nanoporous carbons are depicted in Fig. 4. All of them belong to type L of Giles classification [36], showing a steep initial rise and a concave curvature at low equilibrium concentrations followed by a well-defined plateau (saturation limit). This is characteristic of a high affinity of the adsorbates for the solid phase (with no strong competition of the solvent and almost negligible interactions between the adsorbed molecules), hence adsorption proceeds by the formation of a monolayer in the range of concentrations used [36]. The experimental isotherms were fitted to classical Freundlich and Langmuir models; overall, best fittings (in terms of smaller non-linear chi-square test analysis  $\chi^2$ , values) were obtained to the Langmuir equation, indicating its adequateness (better physical significance) over the Freundlich model to evaluate the maximum adsorption capacity.

The corresponding values of the maximum adsorption capacities are gathered in Table 4 and follow the sequence: OP >> OC > OPox, showing an increasing trend with the hydrophobic character of the carbons; additionally, the slope of the isotherm at low concentrations is steeper for carbon OP. Comparatively for carbon OC and OP with quite similar surface chemistry apparent surface

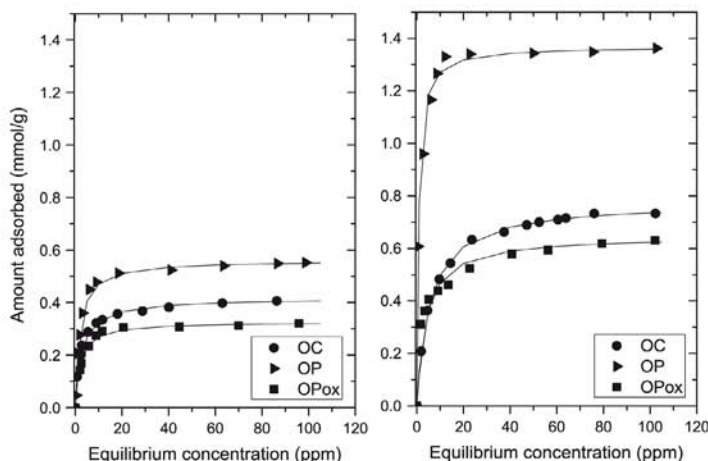


Fig. 4. Equilibrium adsorption isotherms of amoxicillin (left) and ibuprofen (right) from single component solutions on the studied nanoporous carbons. Symbols represent experimental data and lines are the fitting to the Langmuir equation.

Table 4

Fitting parameters of the equilibrium adsorption isotherms to the Langmuir and Freundlich models and chi-square test analysis,  $\chi^2$ .

	Langmuir equation			Freundlich equation		
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$\chi^{2a}$	$1/n$	$K_f$ (mmol <sup>1-1/n</sup> (L) <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	$\chi^{2a}$
<i>Ibuprofen</i>						
OC	0.78	74	0.1	0.29	0.31	7.8
OP	1.37	294	3	0.14	0.95	25
OPox	0.70	46	2.1	0.20	0.36	0.6
<i>Amoxicillin</i>						
OC	0.41	147	1.1	0.23	0.22	1.1
OP	0.56	174	3.6	0.18	0.32	124
OPox	0.33	194	0.9	0.19	0.19	12

<sup>a</sup>  $\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}^2}$  where  $q_e$  is the experimental equilibrium uptake and  $q_{e,m}$  is the equilibrium uptake calculated from the model.

areas, the uptake of IBU was almost twice higher in carbon OP than in OC. The same trend applies for AMX, although the effect is less pronounced. This behavior must be explained in terms of the different pore volumes. As seen in Fig. 3, the carbon prepared by physical activation does not only present a larger volume of micropores, but also displays a sharp narrow distribution centered at about 0.9 nm; at converse the mean micropore size for carbon OC is ca. 1.2 nm. These pores commensurate the molecular dimensions of ibuprofen (Table 1), thus lead to higher uptake and stronger affinity with carbon OP (also corroborated by the higher value of the Langmuir constant,  $b$  compiled in Table 4). For the oxidized carbon sample, the adsorption capacity is lower despite the micropores distribution is sharper and appears shifted towards lower pore sizes; the reduced uptake in this case is explained by the contribution of electrostatic repulsive interactions, as mentioned above.

Additionally, the adsorption capacities obtained for all three studied carbons are higher or similar to those reported in the literature for carbon adsorbents [8,28,37–40]; moreover, IBU uptake is larger than that of AMX in all three studied carbons; the higher affinity of IBU towards the carbon phase is in agreement with its higher octanol/water partition coefficient and lower solubility in water (Table 1).

In binary mixtures, the uptake of IBU and AMX decreased for all the carbons compared to data from single component solutions due to the competitive adsorption of both components in the mixture. The fall in the amount adsorbed is larger for AMX than for

IBU, indicating that main competitive effects are associated to the affinity of the individual compounds for the carbon adsorbent. This is more clearly seen in Fig. 5 showing the dependence of the competitive adsorption with the molar ratio of both components in the mixture for the different carbons. The perturbing effect of the second component in the binary mixtures is more significant for AMX, even when the concentration of IBU is below 50% in the mixture.

### 3.2. Adsorption in fixed bed

Breakthrough curves for AMX and IBU adsorption from single component solutions are shown in Fig. 6. Data has been normalized vs. the mass of the column so as to allow direct comparison of breakthrough times (other parameters such as column length, flow rate, initial concentration or temperature were kept constant). For all three studied carbons the curves present an S-shape profile characteristic of the adsorption of compounds with high affinity for the solid phase; this is in agreement with the trend obtained from batch equilibrium adsorption mentioned above and with data available in the literature reported for other pharmaceuticals [22,37].

As a general rule, adsorption capacities measured from dynamic adsorption tests were lower than those found in batch experiments, as the external diffusion is favored under the strong stirring conditions in batch adsorption, whereas for fixed-bed experiments, the mass transfer resistance inside the micropores is usually higher (thus intra-particle diffusion controls the adsorption rate). On the

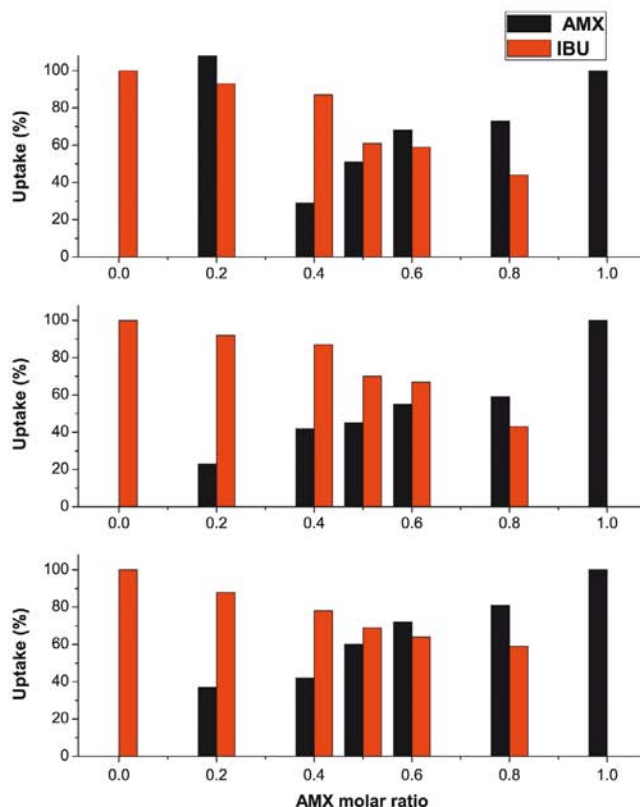


Fig. 5. Effect of the composition of the AMX:IBU binary mixtures (in terms of AMX molar fraction) on the uptake of each individual compound. Top (carbon OC), center (carbon OPox), down (carbon OP).

other hand, breakthrough times (corresponding to  $C_t/C_0 = 0.02$ ) and saturation times ( $C_t/C_0 = 0.95$ ) of single component solutions followed a similar trend for all the carbons, as AMX breaks through the bed faster than IBU in all cases, as expected based on the lower affinity and higher molecular of AMX (thus diffusion into narrow micropores is not favored).

Experimental breakthrough curves for binary mixtures of AMX and IBU are also shown in Fig. 6. The curves become flatter for both compounds, although the effect is more evident for AMX. This suggests a higher mass transfer resistance in the column provided by the competitive adsorption between both pharmaceuticals for the adsorption sites.

Breakthrough times are also smaller than those of the single component solutions, which seems reasonable considering that the overall concentration in the binary mixture is higher (concentrations of individual compounds are the same as in the monocomponent solutions). This effect is more pronounced for OP as it showed the largest adsorption capacity. Interestingly the breakthrough curves on carbons OP and OC showed a different pattern with a clear overshoot for AMX concentration (ca. the partial concentration at the column exit exceeds the feed concentration for some period of time) for the adsorption from the mixture. Such roll-up effect is characteristic of systems where the most weakly adsorbed compound (AMX) is displaced by the strongly bonded adsorbate (IBU) along the length of the column [41], and indicates that AMX rate of adsorption is faster in the binary mixture. The

roll-up effect was however not detected for the oxidized carbon. Based on data from single component solution (both kinetic and equilibrium from batch adsorption), different adsorption sites for IBU and AMX are not expected for these carbons.

To understand this effect we must consider several possibilities. Based on the analysis of the UV-Vis spectra (and HPLC peaks) of the mixtures we have discarded any IBU-AMX interaction (i.e., interaction of carboxylic moiety of IBU with hydroxyl, amine groups of AMX). Thus, the displacement of AMX has to be attributed to the competitiveness of both pollutants for the same adsorption sites. At the initial stage, both pharmaceuticals tend to be adsorbed on the active sites of the carbon and thus the uptake is controlled by diffusion. In a second stage, counter diffusion should take place in the pores due to competition of the molecules; this counter diffusion is expected to be very slow in pores approaching molecular size, with part of the molecules locked in the inner pores. This would explain the smoother/flatter patterns of the breakthrough curves in the binary mixtures. On the other hand, the low affinity and fast adsorption rate of AMX on the oxidized carbon would hinder and/or accelerate the displacement so that the roll-up is not observed.

### 3.3. Effect of water matrix

As a final step we have investigated the influence of the water matrix on the adsorption capacity of the carbons towards a binary



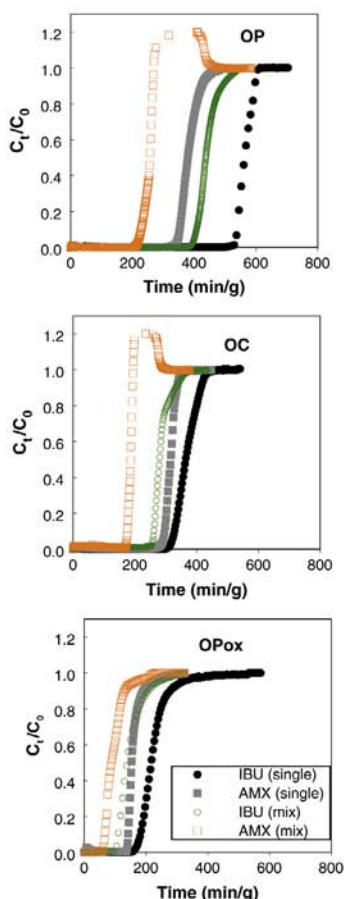


Fig. 6. Experimental breakthrough curves for the adsorption of AMX and IBU from a 1:1 binary mixture (mix). Data corresponding to the adsorption of each individual compound from single component solutions (single) is also included for comparison.

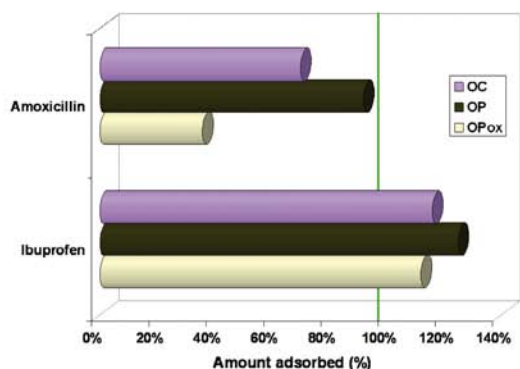


Fig. 7. Effect of water matrix on the adsorption capacities of IBU and AMX from a 1:1 binary mixture in terms of the amount adsorbed from the treated wastewater referred to the uptake from synthetic solutions using distilled water. The line is a guide for the eye accounting for the relative adsorption from synthetic solutions.

mixture of IBU and AMX on treated water from a wastewater treatment plant located in our region (concentrations of individual compounds are the same as in the monocomponent solutions; i.e., 1:1 concentration ratio). The wastewater has an alkaline pH with a moderate ionic content (see composition in Table S2). Compared to the adsorption capacities obtained from synthetic solutions in distilled water, the uptake of IBU remained rather constant (slightly enhanced) whereas that of AMX was reduced, being the effect more pronounced for the oxidized carbon (Fig. 7). An enhanced performance of adsorption on activated carbons on real wastewaters has been reported for some other compounds [42]; this has been attributed to the changes in the solubility as the wastewater presents higher salinity and alkalinity and to the modification of the surface charge and ionization state of the compounds leading to electrostatic interactions.

The fall in AMX uptake is more pronounced for the oxidized carbon, due to its higher density of negative surface charges, as at the basic pH of the treated water AMX is also negatively charged (amine groups are neutral but carboxyl moieties are deprotonated), hence electrostatic repulsions become important. For the same reason, the salinity of the treated water after the adsorption of IBU and AMX on carbon OPox decreased significantly, indicating that along with the aromatics the ions are also adsorbed on the negatively charged surface of this functionalized carbon at the pH of the real wastewater (see Table S2 and Fig. 1). The effect is minimized in OP and OC carbons that present a higher density of positive surface charges (Fig. S2).

#### 4. Conclusions

We have carried out competitive dynamic and equilibrium adsorption studies on the removal of two pharmaceutical compounds (ibuprofen and amoxicillin) to evaluate the feasibility of nanoporous carbons to simultaneously remove these pollutants from water bodies.

These compounds were largely adsorbed on the chosen nanoporous carbons, validating the selection of the adsorbents to evaluate the competitive adsorption by means of breakthrough experiments. Batch adsorption studies also demonstrated that both pollutants present similar adsorption sites and kinetics, despite the differences observed in the adsorption capacities. These followed the expected trend based on the porous features of the adsorbent and the appearance of specific and/or dispersive interactions that are controlled by the solution pH, density of surface charge on the carbon and ionization of the pollutant. Comparatively, IBU is more strongly adsorbed than AMX (higher uptakes) regardless the nature of the adsorbent, although the effect is more pronounced for the hydrophobic carbons.

As a general rule, the equilibrium adsorption capacities evaluated from pure component solutions on batch adsorption were higher than those measured in dynamic conditions. For the competitive adsorption on binary mixtures, a marked roll-up effect was observed for amoxicillin retention on the hydrophobic carbons, not seen for the functionalized adsorbent likely due to the lower affinity of AMX towards the carbon adsorbent.

We have also explored the effect of the water matrix on the uptake of 1:1 binary mixtures by performing dynamic adsorption tests on treated wastewater of high salinity and alkalinity. Under these conditions, two different behaviors were observed; the uptake of IBU is enhanced by the adsorption of ionic species existing in the wastewater, whereas the opposed trend applied for AMX with a large fall in the amount adsorbed. Nevertheless, the effect is minimized on carbons of hydrophobic nature, demonstrating the feasibility of the simultaneous removal of both compounds from

complex water matrices when carbon adsorbents of optimized physicochemical features are chosen.

#### Acknowledgments

The authors thank the financial support of MINECO (CTM2011/23378) and PCTI Asturias (Fondos Feder 2007–2013, grant PC10-002). HM, RJC and AGB thank the financial support of Univ. Gabes (mobility grant), PCTI Asturias (PhD Severo Ochoa fellowship) and MINECO (PhD fellowship BES-2012-060410), respectively. COA thanks C. Diaz for the help in the wastewater analysis.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>.

#### References

- [1] M.J. Gómez, M. Petrović, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, J. Chromatogr. A 1114 (2006) 224–233, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>.
- [2] J. Nriagu, T.A. Ternes, A. Joss, Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management, IWA Publishing, London, 2006.
- [3] D. Kolpin, E. Furlong, M. Meyer, E.M. Thurman, S. Zaugg, L. Barber, H. Buxton, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1202–1211, doi:10.1021/es011055j.
- [4] C.G. Daughton, Am. Chem. Soc 1048 (2010) 9–68, <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2010-1048>.
- [5] M.D. Hernando, M. Mezcuca, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, Talanta 69 (2006) 334–342, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>.
- [6] M. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barceló, J. Chromatogr. A 938 (2001) 187–197.
- [7] A.P. Carvalho, A.S. Mestre, M.A. Andrade, C.O. Ania, Ibuprofen in the Aquatic Environment: Occurrence, Ecotoxicity and Water Remediation Technologies, in: Ibuprofen. Clin. Pharmacol. Med. Uses Advers. Eff., Nova Publisher, 2013, pp. 1–60.
- [8] Directive 2013/39/EU amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy OJL226, 24.8.2013, 2013, p. 1–17.
- [9] S.M. Richards, C.J. Wilson, D.J. Johnson, D.M. Castle, M. Lam, S.A. Mabury, P.K. Sibley, K.R. Solomon, Environ. Toxicol. Chem 23 (2004) 1035–1042.
- [10] A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo, Water Res. 41 (2007) 4164–4176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>.
- [11] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss, Water Res. 39 (2005) 4797–4807, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>.
- [12] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3855–3863, <http://dx.doi.org/10.1021/es015757k>.
- [13] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Water Res. 43 (2009) 363–380, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- [14] P.C. Rúa-Gómez, W. Püttmann, Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 19 (2012) 689–699, <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0614-1>.
- [15] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Water Res. 42 (2008) 3498–3518, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>.
- [16] P.C. Rúa-Gómez, A.A. Guedez, C.O. Ania, W. Püttmann, Water 4 (2012) 650–669, <http://dx.doi.org/10.3390/w4030650>.
- [17] S.H. Kim, H.K. Shon, H.H. Ngo, J. Ind. Eng. Chem. 16 (2010) 344–349, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.061>.
- [18] C.O. Ania, J.G. Pelayo, T.J. Bandosz, Adsorption 17 (2011) 421–429.
- [19] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 6649–6663.
- [20] J. Reungoat, M. Macova, B.I. Escher, S. Carswell, J.F. Mueller, J. Keller, Water Res. 44 (2010) 625–637, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.048>.
- [21] C.O. Lee, K.J. Howe, B.M. Thomson, Water Res. 46 (2012) 1005–1014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.069>.
- [22] J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. Galán, J. García, Chem. Eng. J. 240 (2014) 443–453, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.094>.
- [23] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., Academic Press Inc., London, 1982.
- [24] M.M. Dubinin, H.F. Stoeckli, J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) 34–42, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90346-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(80)90346-X).
- [25] J.S. Noh, J.A. Schwarz, J. Colloid Interface Sci. 130 (1989) 157–164, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
- [26] M.A. Schwartz, J. Pharm. Sci. 54 (1965) 472–473, <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600540336>.
- [27] Y.S. Ho, J. Hazard. Mater. B136 (2006) 681–689, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- [28] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, J.B. Parra, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Bioreour. Technol. 100 (2009) 1720–1726, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>.
- [29] B. Cardoso, A.S. Mestre, A.P. Carvalho, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 5841–5846.
- [30] P.J.M. Carrot, M.M.L. Carrot Ribeiro, R.P. Lima, Carbon 37 (1999) 515–517.
- [31] A.F. Goddard, M.J. Jessa, D.A. Barret, P.N. Shaw, J. Idstrom, C. Cederberg, R.C. Spiller, Gastroenterology 111 (1996) 358–367, <http://dx.doi.org/10.1053/gast.1996.v111.pm8690200>.
- [32] C. Moreno-Castilla, Carbon 42 (2004) 83–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.
- [33] L.F. Velasco, V. Maruino, E. Enzo, I.M. Fonseca, J.C. Lima, C.O. Ania, Appl. Catal. A: Gen 452 (2013) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.033>.
- [34] B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 5171–5175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.086>.
- [35] A.P. Carvalho, A.S. Mestre, M. Haro, C.O. Ania, Advanced methods for the removal of acetaminophen from water, in: Acetaminophen, Prop. Clin. Uses Advers. Eff., Nova Publisher, 2012, pp. 57–105.
- [36] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, J. Chem. Soc. (1960) 3973–3993.
- [37] G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, M. Eskandari, Chem. Eng. J. 217 (2013) 119–128, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.069>.
- [38] X. Weng, S. Lin, Y. Zhong, Z. Chen, Chem. Eng. J. 229 (2013) 27–34, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.096>.
- [39] Y. Li, B. Yuan, J. Fu, S. Deng, X. Lu, J. Colloid Interface Sci. 408 (2013) 181–190, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.037>.
- [40] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Suryadi, Water Res. 43 (2009) 2419–2430, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>.
- [41] R. Krishna, Int. Commun. Heat Mass Transfer 27 (2000) 893–902, [http://dx.doi.org/10.1016/S0735-1933\(00\)00169-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0735-1933(00)00169-X).
- [42] D.H. Carrales-Alvarado, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, J. Colloid Interface Sci. 436 (2014) 276–285, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.023>.





Contents lists available at ScienceDirect

## Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/micromeso](http://www.elsevier.com/locate/micromeso)

### Fast synthesis of micro/mesoporous xerogels: Textural and energetic assessment



Elizabeth Isaacs Páez<sup>a,b</sup>, Marta Haro<sup>c,\*</sup>, Emilio J. Juárez-Pérez<sup>c</sup>, Rocío J. Carmona<sup>a</sup>, José B. Parra<sup>a</sup>, Roberto Leyva Ramos<sup>b</sup>, Conchi O. Ania<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>b</sup>Centro de Investigación y Estudios de Postgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Mexico

<sup>c</sup>Photovoltaic and Optoelectronic Devices Group, Dpt. Física, Universitat Jaume I, Castelló, Spain

#### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 5 June 2014  
Accepted 16 October 2014  
Available online 24 October 2014

Keywords:  
Mesoporous gels  
Textural characterization  
Bimodal pore size distribution  
Energetic assessment

#### ABSTRACT

The sol–gel polymerization of resorcinol/formaldehyde mixtures to obtain porous gels is typically a long process performed throughout several days. In this work, we have explored an experimental approach to reduce the time necessary to obtain porous gels based on mild polymerization conditions and direct drying. We have analyzed the effects of the temperature and time of the gelation/aging step on the porosity of the gels, as well as the impact on the overall energetic cost of the process. Data have shown that well-developed micro–mesoporous architectures can be obtained within less than a day. The temperature of the gelation/aging step mainly affects the mesopore network, whereas the microporosity is determined by the composition of the precursor's mixture. The exclusion of the solvent exchange step yields soft mechanically fragile porous gels with structural limitations upon carbonization at high temperature in inert atmosphere, due to the surface tensions applied to the backbone during the evolution of volatiles. The mesopore structure lost during carbonization is not recovered upon activation in CO<sub>2</sub> atmosphere, but it is preserved upon chemical activation in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the resulting gel exhibits a bimodal micro–mesoporous distribution. Furthermore, the energy savings of this route are similar to those obtained using microwave-heating in terms of grams of xerogel per kilowatt hour of energy consumed for similar textural properties. The correlation between the energy power consumed and the textural parameters is a useful tool to optimize the synthesis.

© 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Driven by the need to obtain highly featured materials with controlled properties, the synthesis of micro–mesoporous materials with tailored surface areas and pore volumes, and uniform pore sizes has become a subject of great interest [1]. Among different options, polymeric organic and carbon gels are postulated as interesting materials in many diverse fields due to their relatively low-cost and unique physical, chemical, and electrochemical properties that may be tuned during the synthesis and processing [2–5]. Industrial applications in sectors such as adsorbents for gas separation [6], catalyst supports [7,8], energy storage devices [9–11], capacitive deionization [12,13] and so forth have been largely studied since the first work of Pekala and coworkers [14].

In these two decades numerous articles have appeared in the literature describing various synthesis and processing conditions

and their effects on the final structure (morphology, texture, composition) and performance [2–5,15]. To date most of the synthesis are based upon the catalyzed polycondensation of resorcinol (R)–formaldehyde (F) mixtures in water, although some alternative harmless and naturally available precursors have also been described [16,17]. Optimization of this process is crucial to control the characteristics and performance of the gels, as well as the economic balance for its large-scale implementation.

The sol–gel polycondensation of R–F mixtures in the presence of a catalyst is endothermic, and then heating is required to provide the necessary energy for this reaction. The typical temperature for this reaction in aqueous medium is ca. 80 °C [2], although it may be decreased when longer gelation times [18] or alternative solvents to water are used [19]. According to literature, the mechanism of formation of R–F gels is initiated by addition reactions between the precursors followed by condensation and cluster growth [3–5]. Dynamic viscosity measurements have shown that the initial cluster formation and particle growth takes about 1 h [20]; at this stage, the mixture constitutes a colloidal solution of

\* Corresponding authors. Tel.: +34 985 118846; fax: +34 985 297662.  
E-mail addresses: [mharo@uji.es](mailto:mharo@uji.es) (M. Haro), [conchi.ania@incarcsic.es](mailto:conchi.ania@incarcsic.es) (C.O. Ania).

clusters of monomeric particles. This general mechanism depends on the solution pH, the components molar ratios and the temperature, among others [2]. The next stage is the covalent cross-linking of the clusters until they become unstable and undergo spinodal decomposition leading to the solidification of the gel. The gelation may occur by the second day [21], but it is usually performed for about a week at 80–90 °C to assure a complete cross-linking and to prevent swelling during the drying stage. The simplest and less expensive strategy to remove the aqueous solvent is the subcritical drying at ambient pressure that typically renders a lightweight organic polymer called xerogel. Being economically more advantageous, the main drawback of subcritical drying is the structural collapse of the structurally fragile xerogels that usually cannot withstand the surface tensions arisen during drying (although the process depends on the drying rate and thickness of the sample). As a result of all the steps, the sol–gel polymerization of R–F mixtures is typically a long process performed throughout several days.

Knowing this, the objective of this work was to shorten the long time, usually, required for the preparation of porous xerogels with micro–mesoporous structure. The synthesis of xerogels can be achieved in less than 24 h by combining mild conditions during the sol–gel polymerization reaction and direct drying. We have analyzed the effect of reducing the temperature and time of the gelation/aging stage on the micro/mesoporous architecture of the xerogels, as well as on their structural stability and resiliency towards the surface tensions arisen during the gas evolution upon carbonization at high temperatures. Additionally, we have evaluated and analyzed the energy consumption of the process at such mild conditions. With these data, a balance of energy costs and final micro–mesopore structure of the xerogels can be discussed and compared to other approaches based on non-conventional heating.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials synthesis

Porous organic and carbon xerogels were synthesized by the conventional sol–gel polymerization of resorcinol (R) and formaldehyde (F) in water (W), using sodium carbonate (C) as catalyst. Details of the synthesis have been reported elsewhere [12]. Briefly, the precursors (molar ratios R/C 200, R/W 0.06 and R/F 0.5) were mixed under magnetic stirring and immediately heated in airtight sealed glass vessels for gelation/aging at different temperatures (ca. 70, 80, 85, 90, 95 °C) and times (ca. 1, 2, 4, 12 h) in a conventional oven. After completion of the gelation/aging step, the wet gels were dried at subcritical conditions at 150 °C for 12 h without solvent removal. The organic gels are labeled as OGT-*t*, where *T* is the temperature of the gelation/aging step and *t* the time in hours. A gelation/aging time of 4 h was used when no other information is given. Additionally, sample OG80 was further activated to develop the porous structure by physical activation using CO<sub>2</sub> (10 mL/min, 800 °C, 10 h) and chemical activation using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (300 mL/min N<sub>2</sub>, 700 °C, 1 h, ratio gel:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of 1:3). The sample after carbonization at 800 °C is labeled as CG, and those after physically and chemically activated are labeled as CGPA and CGCA, respectively.

### 2.2. Nanotextural and chemical characterization

The nitrogen adsorption–desorption equilibrium isotherms at –196 °C were measured in an ASAP 2020 (Micromeritics) volumetric analyzer on samples previously degassed under dynamic vacuum (ca. 10<sup>–5</sup> Torr) at 120 °C for 17 h. Strict analysis conditions were programmed during the gas adsorption measurements to

ensure equilibrium data, thus the average elapsed time for each isotherm was 90–120 h. Each isotherm measurement was performed in duplicate to guarantee the accuracy of the experiments (error was below 0.1%) and to obtain reproducible data. Ultrahigh purity nitrogen (i.e., 99.9992%) was supplied by Air Products. The isotherms were used to calculate the specific surface area using the Brunauer–Emmett–Teller theory, *S*<sub>BET</sub>, total pore volume, *V*<sub>total</sub>, and micropore volumes using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation. The PSD analysis in the full micro–mesopore range was performed using the new 2D-NLDFT-HS model assuming surface heterogeneity of pores [22]. The narrow microporosity was further assessed by CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0 °C. The skeletal density of the synthesized materials was determined by helium pycnometry (true density,  $\rho_{\text{He}}$ ) in an Accupyc 1330 apparatus (Micromeritics) thermostatically controlled with an external circulating bath at 35 °C. Samples were previously outgassed as indicated earlier. Bulk densities,  $\rho_{\text{bulk}}$ , were estimated as  $\rho_{\text{bulk}} = 1/[V_{\text{total}} + 1/\rho_{\text{He}}]$  [23]. Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. The surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) using the mass-titration procedure, according to the experimental procedure described elsewhere [24].

### 2.3. Energy consumption and cost assessment

The oven was equipped with an electrical power energy meter to measure the cumulative energy consumed during the gelation/aging and drying steps at the different experimental conditions described above. To balance the textural properties of the xerogels (surface area and pore volume) with the energy power consumed per mass of material, we have considered an average yield of 17 g of dried gel for an initial volume of 50 mL in a typical synthesis.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Effect of gelation/aging time and temperature

We have explored an experimental approach to reduce the long time usually needed for the synthesis of porous xerogels based on the sol–gel polymerization of resorcinol/formaldehyde mixtures reported by Pekala and co-workers [14]. Our modification consisted in using mild polymerization conditions (i.e., temperatures between 70 and 95 °C), reducing the gelation/aging time (we cannot distinguish between both steps) and eliminating the solvent exchange previous to the drying step, to achieve the synthesis in less than 24 h. The synthesis conditions (reactants molar ratio, solution pH) were selected based on our previous studies to assure the formation of materials with a well developed micro- and mesoporous structure [11,12]. Also, according to literature the development of the mesoporosity in xero- and aerogels is favored when the reactivity of the precursors is lowered by reducing the amount of catalyst [4,5]. As we have maintained a constant R/C molar ratio of 200 for all the samples, the evolution of the porosity will depend on the gelation/aging temperature and time.

Figs. 1 and 2 show the N<sub>2</sub> adsorption isotherms at –196 °C of the gels prepared at different temperatures and times, while the main textural parameters are compiled in Table 1. It should be first mentioned that we have observed a slight shrinkage of the xerogels (between 15% and 20%) due to direct drying without solvent removal, although no cracks were visible in the monoliths; this is in agreement with previous works reported for carbon aerogels [25]. Despite of this, the nitrogen isotherms revealed the porous character of all the materials, confirming that the cross-linking

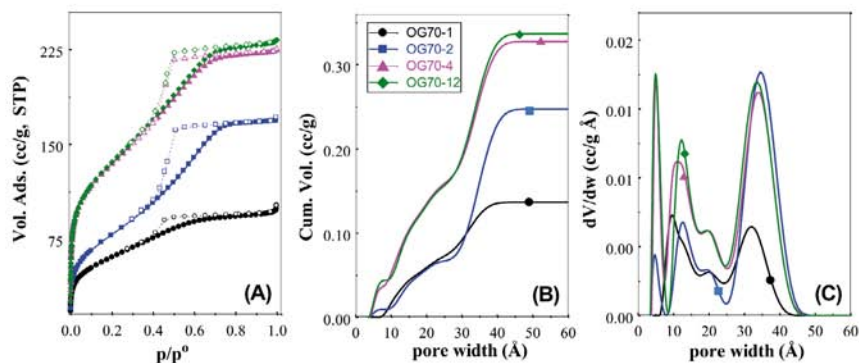


Fig. 1. (A) Nitrogen adsorption/desorption isotherms at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the series of xerogels prepared by gelation/aging at  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  during different times; (B) cumulative and (C) derivative PSD curves calculated using 2D-NLDFT-HS method.

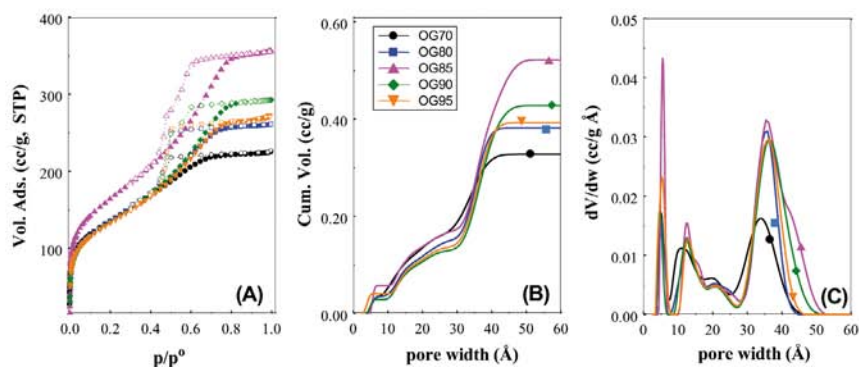


Fig. 2. (A) Nitrogen adsorption/desorption isotherms at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the series of xerogels prepared by gelation/aging at different temperatures for 4 h; (B) cumulative and (C) derivative PSD curves calculated using 2D-NLDFT-HS method.

Table 1

Porosity parameters obtained from the  $\text{N}_2$  adsorption isotherms at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the xerogels.

	$\rho_{\text{He}}$ (g/cc)	$\rho_{\text{bulk}}$ (g/cc)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cc/g}$ ) <sup>a</sup>	$W_{0,\text{micro}}$ ( $\text{cc/g}$ ) <sup>b</sup>	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cc/g}$ ) <sup>c</sup>	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cc/g}$ ) <sup>c</sup>	Ratio $V_{\text{micro}}/V_{\text{meso}}$ <sup>c</sup>
OG70-1	1.42	1.17	220	0.15	0.08	0.06	0.07	0.89
OG70-2	1.43	1.01	287	0.29	0.09	0.06	0.15	0.42
OG70-4	1.42	0.95	490	0.35	0.15	0.14	0.17	0.81
OG70-12	1.43	0.97	445	0.33	0.12	0.13	0.16	0.81
OG80	1.49	0.92	489	0.41	0.16	0.12	0.26	0.45
OG85	1.41	0.79	594	0.55	0.17	0.14	0.38	0.37
OG90	1.42	0.87	487	0.45	0.15	0.11	0.32	0.34
OG95	1.44	0.90	478	0.42	0.16	0.12	0.20	0.61
CG	1.51	0.96	682	0.38	0.24	0.26	0.08	3.10
CGPA	2.19	0.81	1640	0.78	0.57	0.62	0.12	5.10
CGCA	2.09	0.81	1332	0.75	0.50	0.49	0.26	1.70

<sup>a</sup> Total pore volume evaluated at  $p/p_0 \sim 0.99$ .

<sup>b</sup> Evaluated from DR method.

<sup>c</sup> Evaluated from 2D-NLDFT-HS.

reactions leading to the development of the porosity are sufficiently completed at the low temperatures and short gelation/aging times used. Density values measured from helium picnometry are also in agreement with those typically reported for organic

xerogels [2,4,5], while apparent densities vary between 0.8 and  $1.2\text{ g/cc}$  for all the samples (Table 1). Furthermore, the xerogels exhibited type IV isotherms regardless the temperature and time of the gelation/aging step. This also corroborates that despite the

accelerated synthesis conditions, interconnected polymeric clusters are formed leading to the development of a mesoporous network. However, substantial differences are observed depending on the gelation/aging conditions, putting forward the impact of both parameters on the development of the porosity of the gels.

Fig. 1 shows the evolution of the N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the series of xerogels prepared at 70 °C and different times. As seen, the development of the porosity is enhanced with time. Even after 1 h of reaction, an incipient hysteresis loop is observed in the nitrogen adsorption isotherm of sample OG70-1, indicating that the formation of the mesoporous structure has started. Interestingly, the position of the hysteresis loop remained unchanged for all the samples, although it is better defined at longer times, with almost no difference for samples OG70-4 and OG70-12. Longer times also favored the development of the microporosity, although this effect was less pronounced than for the mesopores. This trend was also corroborated by the assessment of the narrow microporosity by means of CO<sub>2</sub> adsorption isotherms shown in Fig. 3; as seen, the micropore volumes are twice larger when the gelation time increased from 1 to 4 h.

The impact of the gelation/aging time on the micro-mesopore structure of the gels is more clearly seen in Fig. 4. The development of the porous network occurs within the first hours of the reaction, with values of pore volumes reaching a plateau after 4 h. No further improvement was observed when the synthesis was carried out for 12 h or several days under similar conditions [11,12]. This is also seen in the evolution of the surface areas compiled in

Table 1. The values of surface area are quite low for the mixture allowed to react for 1–2 h, but stabilize at around 450–500 m<sup>2</sup>/g for longer periods; these are typical values reported in the literature for xerogels and aerogels [2–5,11–14]. These observations indicate that most of the monomers have reacted at 4 and 12 h, the latter being a timeframe similar to that reported for R–F aerogels with the same R/C molar ratio [26,27]. Hence we selected a timeframe of 4 h for the gelation/aging step as the optimum value (in terms of texture development and time savings) for the synthesis of subsequent samples.

Fig. 2 shows the N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the gels prepared by allowing the polycondensation reaction to proceed for 4 h at different temperatures between 70 and 95 °C. As seen, all the samples displayed prominent hysteresis loops (type H2) at relative pressures above 0.5, in agreement with the characteristics reported for colloidal gels prepared using high R/C ratio [2–5]. Again, the position of the hysteresis loop was about the same for all the samples, although it became wider and better-defined with rising the temperature. This indicates that the formation and growth of the clusters leading to the mesoporous void is controlled by the formulation of the xerogel (i.e., R/C, R/W, R/F molar ratios) rather than by the temperature of the gelation/aging step. Interestingly, the gels prepared at 85 and 90 °C displayed a wider hysteresis loop (expanded toward higher relative pressures) and a stepped desorption with an inflection point in the hysteresis loop at  $p/p_0 \sim 0.55$ . Such two-step desorption pattern suggests that these materials have a heterogeneous pore network with cavities of different sizes

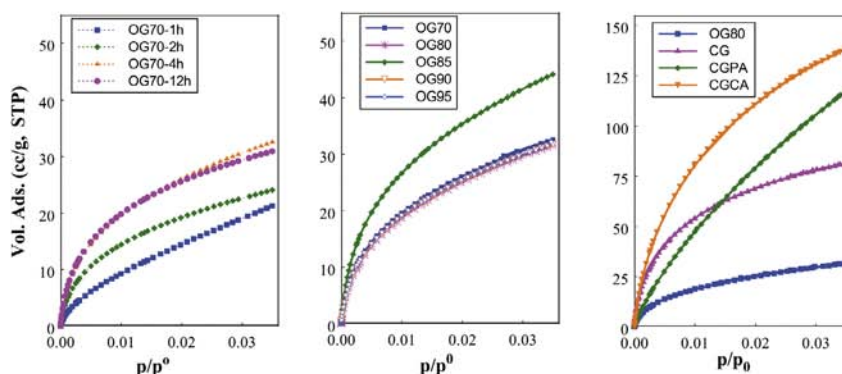


Fig. 3. CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0 °C for the series of synthesized xerogels.

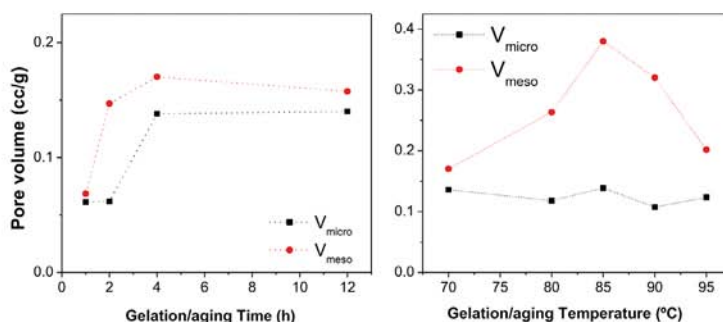


Fig. 4. Correlation between the gelation/aging time and temperature and the micro-mesopore volumes.

[28,29]; hence the curvature in the desorption branch would correspond to either pore blocking or cavitation effects due to the consecutive emptying of the different pores of the system.

Differences concerning the total pore volumes and the micro to mesopore balance are also worth mentioning (Figs. 3, 4 and Table 1). Increasing the temperature of the gelation/aging step between 70 and 85 °C improved the textural features of the gels, particularly in the mesopore range, whereas the overall microporosity followed a more gradual trend. The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms also corroborate that the effect of the gelation/aging temperature on the microporosity is almost negligible, since all the xerogels – with the exception of sample OG85 – showed overlapping CO<sub>2</sub> adsorption isotherms (hence, similar characteristics).

Comparatively, the gel prepared at 70 °C displayed the lowest porosity of the series, indicating that this temperature is too low for the cross-linking of the monomers at a relatively fast rate to obtain a well connected porous structure in the timeframe used. In contrast, the pore volumes of the samples prepared at 85–90 °C were twice higher than those of OG70 (Table 1). The average mesopore width also increased with temperature, reaching a maximum at 85 °C as seen in Fig. 2C. Above this temperature, no further development of the porosity was observed, but rather a slight drop of the total pore volumes. The same tendency is observed for the ratio  $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$ , confirming the best development of the micro–mesoporous architecture at 85 °C.

As briefly described in Section 1, the sol–gel mechanism is initiated by the addition reaction of the R–F precursors and cluster growth [2]. Thus it seems that the addition reaction is controlled by the composition of the reaction mixture, whereas the rate of the clusters growth and cross-linking would depend on the temperature of the gelation/aging. This would explain why large differences are seen in the mesoporous structure, while the microporosity remains practically the same for the series prepared at different temperatures (Fig. 3). On the other hand, the slight deterioration of the porosity above 85 °C could be attributed to several factors such as the sudden heating of the solution (see Section 2), the fast evaporation rate of the aqueous medium at 90 and 95 °C, and the changes in the dissociation constants of water and resorcinol with temperature (hence modifying the pH). The latter facts could promote a phase demixing that would affect the development of porosity [30].

Further information on the textural features of the synthesized xerogels was obtained from the analysis of the PSDs using the 2D-NLDFT-HS model [22], applied to the desorption branch of the isotherm. The fitting of the model to experimental adsorption isotherms was very good for all the samples (Fig. S1 in the Supplementary file), confirming its validity for the characterization of these materials. Furthermore, BJH formalism (Fig. S2) yielded rather similar results in the mesopore range to those obtained by 2D-NLDFT-HS method, although the patterns in the former are shifted to higher values on the pore size scale due to the fact that BJH assumes cylindrical pore shape.

The cumulative and differential pore distribution curves confirmed the roles of the temperature and time during the gelation/aging step in the formation of the pore structure (Fig. 1B and C). For instance, the evolution of the microporosity and the enlargement of the mesopores are evident at long times (Fig. 1). On the other hand, the effect of the temperature in the PSD is less pronounced, with all the samples – with the exception of OG70 – showing rather similar distribution of pore sizes (Fig. 2). Interestingly, the samples prepared at 85 and 90 °C showed a wider distribution in the mesopore range. This is more clearly seen in the hump appearing between 4 and 5 nm for OG85 in Fig. 1C, that is in agreement with the stepped pattern of the desorption branch of the isotherm due to a multimodal distribution of mesopores. As for microporosity, data obtained from 2D-NLDFT-HS was

**Table 2**  
Elemental analysis and point of zero charge of the prepared materials.

	C (wt.%)	H (wt.%)	O (wt.%)	pH <sub>PZC</sub>
OG70-1	60.8	5.6	33.6	3.5
OG70-2	61.8	4.9	33.3	3.6
OG70-4 (OG70)	63.8	4.3	31.8	3.8
OG70-12	64.0	4.7	31.2	3.8
OG80	64.5	4.5	30.9	3.7
OG85	65.5	4.5	30.0	4.4
OG90	64.0	4.3	31.6	3.6
OG95	62.5	4.3	33.1	4.0
CG	96.4	0.6	3.1	9.9
CGPA	89.9	0.6	9.5	7.8
CGCA	98.0	0.4	1.7	11.6

relatively close to the values obtained by the DR method (Table 1), corroborating again the validity of the method for the textural analysis of the organic xerogels.

The elemental analyses of the xerogels are shown in Table 2, along with the basic/acidic character evaluated by means of the pH<sub>PZC</sub>. All the gels displayed oxygen contents above 30 wt.%; even though differences in composition are subtle, as a general rule the oxygen content of the gels decreased slightly with the gelation/aging time. Since the oxygen content depends on the cross-linking of the monomers [2,30], this indicates that the cross-linking reaction is favored at long gelation/aging times. A similar trend is observed for the temperature up to 85 °C. The samples prepared at 90 °C and 95 °C break this trend, likely due to the sudden heating of the aqueous solution at temperatures close to the boiling point of water, as mentioned above [30]. The organic gels presented a slightly acidic nature as seen in the trend of the values of the pH<sub>PZC</sub> (Table 2).

### 3.2. Activation of the gels

According to literature, the gels prepared following a subcritical drying typically suffer from low mechanical resistance, particularly if the synthesis does not involve a solvent exchange process to eliminate the strong contractive forces that appear during evaporation of water from the pores, due to the high surface tension of water [2,26,27]. In agreement with those studies and since we have eliminated the solvent exchange step, the dried gels underwent a small shrinkage. These xerogels are expected to be structurally sensitive to further heat treatment at the high temperature, as opposed to mechanically stable aerogels [12]. To investigate the textural and structural stability of the materials synthesized by this accelerated route, one of the gels (sample OG80) was subjected to thermal treatment at high temperature and different atmospheres (ca. carbonization under inert atmosphere followed by activation in CO<sub>2</sub> and chemical activation in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) to obtain denser carbon gels. The corresponding N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms are represented in Figs. 3 and 5, respectively, while the main textural parameters are collected in Table 1.

As seen, carbonization at 800 °C caused an important loss of the mesoporous structure accompanied by an increase in the micropore volume, also evidenced in the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. This is attributed to the strong interfacial tensions exerted on the R–F backbone during the evolution of volatiles (i.e., OH moieties, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO and other organic molecules) [4]. According to literature, this effect is generally more remarkable in gels prepared using low R/C ratio, but in our case (R/C of 200) we link it to the direct drying of the wet gels without a solvent exchange step. Further activation under CO<sub>2</sub> atmosphere of the carbonized gel resulted in the creation and enlargement of the microporosity, in a similar pathway as that of any other carbon precursor [31]. However the



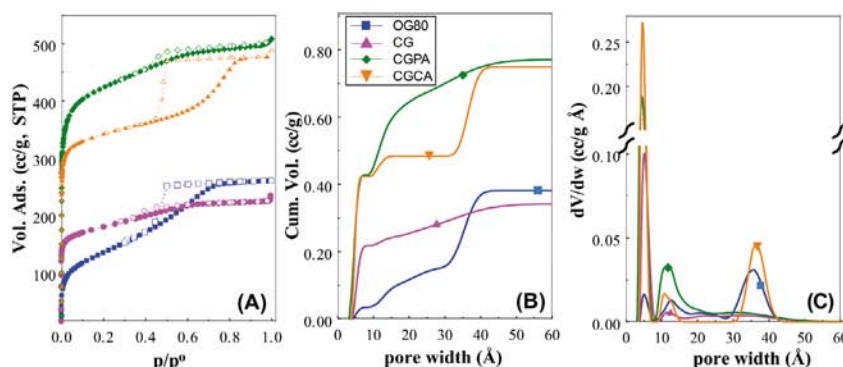


Fig. 5. (A) Nitrogen adsorption/desorption isotherms at -196 °C for the series of carbonized and activated xerogels, and (B) cumulative and (C) derivative PSD curves calculated using 2D-NLDFT-HS method.

mesopore structure lost during the carbonization is not recovered. The PSDs shown in Fig. 5 corroborated the large collapse of the mesoporous structure of the xerogels upon carbonization.

A different trend was obtained upon chemical activation; even though the treatment was also carried out at high temperature (i.e., 700 °C), the chemically activated gel displayed a type I/IV isotherm, characteristic of a bimodal micro-mesopore system. Compared to the N<sub>2</sub> adsorptions isotherms of the carbonized and pristine samples, the hysteresis loop of CGCA is expanded to higher relative pressures (from 0.5 to 0.8), indicating the enlargement of the average mesopore size. The widening of the mesoporosity of CGCA is also shown in Fig. 5, as the pore size distribution expands from small to large mesopores. Thus, the structural collapse of the organic R-F gels prepared with low gelation/aging temperatures and time during thermal treatment can be counterbalanced by the chemical activation reaction, where the creation of new micropores is accompanied by the enlargement of the mesopore structure. The CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the chemically activated sample CGCA also corroborates the presence of a larger volume of micropores of smaller sizes compared to the sample prepared by physical activation (sample CGPA), despite the total pore volume and surface area are quite similar.

Elemental analysis confirmed the large loss of volatile matter (i.e., oxygen and hydrogen losses) during the thermal treatments at high temperature, with the oxygen contents decreasing from 30–35 wt.% to less than 10 wt.% after pyrolysis or activation. The evolution of the volatiles caused the loss of the acidic character of the xerogels, with the carbonized and activated samples showing a marked hydrophobicity (being more evident in CG and CGPA). This contrasts with the slight acidic nature – evaluated by the values of the point of zero charge – of the organic xerogels.

### 3.3. Energy cost assessment

Once evaluated the impact of the accelerated synthesis using mild polymerization conditions on the textural features of the xerogels, we have performed an energetic and cost assessment of our approach based on the energy consumption and the electric power needed in the overall process. For this purpose, we monitored the consumed energy by the conventional oven to reach and maintain the temperature during the gelation/aging and drying stages. Although the overall energy consumption will strongly depend on the specific set-up used (size and insulation of the oven, degree of filling) and has not been optimized for this study, we have maintained similar conditions (volume of sample

treated) for all the tests, which allows direct comparison of the data and the assessment of the energy consumed during the gelation/aging process. The oven featured a linear correlation between the cumulated electric energy consumption and the adjusted set point temperature, which allowed to calculate the energy consumed according to this empirical equation:

$$\text{Energy} = \sum_i (1.688 \cdot T_i - 51) \cdot 10^{-3} \cdot t_i$$

$i = \text{gelation/aging step, drying step.}$  (1)

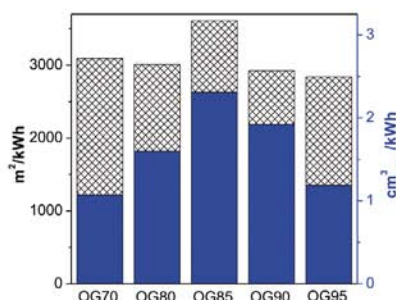
where  $E$  is the energy consumed in kilowatts per hour (kWh),  $T_i$  is the temperature (°C) and  $t_i$  is the time (h) for each stage.

The calculated energy power consumed for each synthesis is compiled in Table 3; it is clear that the highest consumption is related to the final drying step as it is carried out at the highest temperature and longer time. Increasing the gelation/aging temperature by 25 °C (from 70 to 95 °C) resulted in a two-fold increase in the energy consumed in this stage, whereas the improvement in the textural properties was not too high. Considering the energetic balance and the textural features of the xerogels, it is clear that the synthesis at 85 °C is the most advantageous one. Comparatively, the energy consumed for the conventional procedures at the same temperature but allowing the gelation/aging for 3–5 days would be 20 to 30 times higher than that reported in our approach.

To balance the textural properties of the xerogels with the energy power consumed, we have also calculated the production in terms of mass of xerogel per kilowatt hour considering an average yield of 17 g of dried gel obtained for an initial volume of 50 mL. Then we have calculated the energetic cost for the development of the textural features in terms of surface area and

Table 3  
Energy consumed in kWh in the different steps of the synthesis in the conventional oven.

	Gelation/aging step	Drying step (150 °C, 12 h)	Total consumption
OG70-1	0.07	2.43	2.49
OG70-2	0.13	2.43	2.56
OG70-4 (OG70)	0.27	2.43	2.70
OG70-12	0.81	2.43	3.23
OG80	0.34	2.43	2.76
OG85	0.37	2.43	2.80
OG90	0.40	2.43	2.83
OG95	0.44	2.43	2.86



**Fig. 6.** Correlation between the energy used for the synthesis of the xerogels and their surface area  $S_{BET}$  (left axis, stripped bars) and  $V_{mesop}$  (right axis, solid blue bars). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

mesopore volumes per kWh consumed. The calculated values are represented in Fig. 6.

As seen, there is a different distribution of the energy consumed for the development of the textural features in the micro- and mesoporous range. For the lowest temperature the energy is mainly invested in increasing the surface area (i.e., microporosity). Above 85 °C, the energy is mainly used in the formation of mesoporosity, confirming that the kinetics of the addition and condensation reactions is faster at this temperature, and thus the energy is mainly used for the aggregation of the clusters in large pores. Comparatively, Fig. 6 shows about 50% of energy savings if the gelation/aging stage is performed at 85 °C compared to 70 or 95 °C, for a similar volume of mesopores.

Finally, we have compared our results with those recently reported using microwave-assisted heating for the synthesis of organic gels [32,33]. The latter method has the advantage of a rapid heating of the precursor solution (a few seconds) to the desired temperature, compared to the time needed using convective heating in conventional ovens (in the order of minutes). Our data show that the accelerated syntheses using mild temperatures and short gelation/aging times are more favorable in terms of grams of xerogel per kWh of energy consumed for similar textural properties, at least at a laboratory scale. Additionally, conventional heating is easily scaled up for an increased production capacity.

Although the procedure is carried out at laboratory scale (only 10% of the capacity of the oven was used to produce 17 g of xerogels, and about 2 kg could have been produced with nearly the same energy consumption) and thus is yet far from being optimized from the viewpoint of obtaining the maximum amount of material with minimum energy consumption, the correlation between the energy consumed and the textural parameters can be a useful tool to optimize the synthesis of porous xerogels.

#### 4. Conclusions

In this study, the conventional sol-gel polycondensation of R-F to obtain porous gels has been modified following an experimental approach based on mild conditions (low gelation/aging temperatures and times) to accelerate the synthesis and to reduce the energy costs. The results have shown that porous gels with well developed micro-mesoporous structures can be obtained within less than a day at moderate temperatures (85–90 °C), and omitting the solvent-exchange step before drying.

More importantly, the energy savings are similar to those obtained using microwave-heating in terms of grams of xerogel per kWh of energy consumed for similar textural properties. The

correlation between the energy power consumed and the textural parameters is a useful tool to optimize the synthesis parameters balancing the energy costs with the micro-mesoporous architecture of the final materials.

Data have shown that the temperature of the gelation/aging step mainly affects the formation of the mesoporous structure, whereas the microporosity depends on the composition of the precursor's mixture. The omission of the solvent exchange stage yielded porous but fragile gels which mesoporous structure collapses upon carbonization at high temperature in inert atmosphere, due to the surface tensions applied to the backbone during drying and decomposition of volatiles. Further activation in CO<sub>2</sub> atmosphere did not allow the recovery of the mesoporous network. On the other hand, chemical activation in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is a feasible alternative to counterbalance such structural deficiency of the organic xerogels, with the resulting activated materials displaying a bimodal micro-mesoporous distribution.

#### Acknowledgments

The authors thank the financial support of the Spanish MINECO (Grant CTM2011/023378) and Fondos Feder PCTI Asturias (Grant PC10-002). E.D.I.P. and R.J.C. are grateful to CONACYT and PCTI Asturias for the mobility grant (290674) and Severo Ochoa fellowship, respectively. COA acknowledges Dr. Jacek Jagiello for the fruitful discussion on 2D-NLDFT-HS model.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.033>.

#### References

- [1] F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, first ed., Wiley-VCH, New York, 2002.
- [2] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, *Adv. Mater.* 15 (2003) 101–114.
- [3] A.M. ElKhatat, S.A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2887–2903.
- [4] N. Job, R. Pirard, J. Marissen, J.-P. Pirard, *Carbon* 42 (2004) 619–628.
- [5] N. Job, A. Theyry, R. Pirard, J. Marissen, L. Koccon, J.N. Rouzaud, F. Beguin, J.-P. Pirard, *Carbon* 43 (2005) 2481–2494.
- [6] T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, *Carbon* 42 (2004) 1671–1676.
- [7] C. Moreno-Castilla, F. Maldonado-Hódar, *Carbon* 43 (2005) 455–465.
- [8] G. Pajonk, *Appl. Catal.* 72 (1991) 217–266.
- [9] R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (225) (1998) 74–80.
- [10] L.L. Zhang, X. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [11] E. Calvo, C.O. Ania, L. Zubizarreta, J. Menéndez, A. Arenillas, *Energy Fuels* 24 (24) (2010) 3334–3339.
- [12] M. Haro, G. Rasines, C. Macias, C.O. Ania, *Carbon* 49 (2011) 3723–3730.
- [13] J. Farmer, D. Fix, G. Mack, R. Pekala, J. Poco, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1007–1018.
- [14] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227.
- [15] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, M. Okazaki, *Carbon* 36 (1998) 1257–1262.
- [16] K. Kraiwattana Wong, S.R. Mukai, H. Tamon, A.W. Lothongkum, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (2007) 258–266.
- [17] T.P. Fellingner, R.J. White, M.M. Titirici, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3254–3260.
- [18] H. Pröbstle, C. Schmitt, J. Fricke, *J. Power Sources* 105 (2002) 189–194.
- [19] S. Berthoin, O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler, P. Achard, F. Bley, A.-M. Hecht, F. Livet, G.M. Pajonk, N. Pinto, *J. Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 154–161.
- [20] N. Job, F. Panariello, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Leonard, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 (2007) 224–228.
- [21] C. Lin, J. Ritter, *Carbon* 35 (1997) 1271–1278.
- [22] J. Jagiello, J.P. Olivier, *Adsorption* 19 (2013) 777–783.
- [23] M.S. Contreras, C.A. Páez, L. Zubizarreta, A. Leonard, S. Blacher, C.G. Olivera-Fuentes, A. Arenillas, J.-P. Pirard, N. Job, *Carbon* 48 (2010) 3157–3168.
- [24] J. Noh, J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 157–164.
- [25] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 281–285.
- [26] R.W. Pekala, F.M. Kong, in: *Proc. 2nd Int. Symposium on Aerogels*, Montpellier, France, 1989, p. C4.5.
- [27] M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 126–130.

## PUBLICACIONES

---

*E. Isaacs Páez et al. / Microporous and Mesoporous Materials 209 (2015) 2–9*

9

- [28] D.H. Everett, F.S. Stone (Eds.), *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, 1958, pp. 84–145.
- [29] A. Vishnyakov, A.V. Neimark, *Langmuir* 19 (2003) 3240–3247.
- [30] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 24–34.
- [31] F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, *Activated Carbon*, first ed., Elsevier, Oxford, 2006.
- [32] E. Calvo, E. Juárez-Pérez, J. Menéndez, A. Arenillas, J. *Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 541–547.
- [33] E. Juárez-Pérez, E. Calvo, A. Arenillas, J. Menéndez, *Carbon* 48 (2010) 3305–3308.

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

## Visible light driven photooxidation of phenol on TiO<sub>2</sub>/Cu-loaded carbon catalysts



Marta A. Andrade <sup>a,b</sup>, Rocio J. Carmona <sup>b</sup>, Ana S. Mestre <sup>a</sup>, Juan Matos <sup>c</sup>,  
Ana P. Carvalho <sup>a,\*</sup>, Conchi O. Ania <sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>b</sup> Adsorption and Environmental Remediation On Porous Solids (ADPOR), Dpt. Chemical Processes for Energy and Environment, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>c</sup> Dpt. Photocatalysis and Alternative Energies, Venezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 March 2014

Accepted 20 April 2014

Available online 29 April 2014

### ABSTRACT

The photocatalytic performance of titania/Cu-carbon composites was investigated towards phenol degradation under visible light. The approach consisted on the incorporation of the transition metal on the carbon component of the hybrid composite via impregnation of the carbon precursor with a metal salt followed by activation. Data showed a homogeneous dispersion of copper particles within the carbonaceous matrix, predominantly as copper (II) species. The synthesized carbons displayed a well developed nanoporous texture, although comparatively the impregnation of copper caused a marked inhibition of the textural development of the carbon precursor. The phenol photooxidation tests carried out on 1:1 titania/carbon composites showed the outstanding role of copper under visible light, with an increased efficiency in terms of phenol conversion, mineralization degree and degradation rate. This is important, since similar overall conversions were obtained with half of the amount of the photoactive semiconductor (1:1 composites). The beneficial effect of copper loading was also observed in the marked regioselectivity towards the preferential formation of catechol. Furthermore, the copper-loaded photocatalyst was found to be stable with no lixiviation or photoreduction of the copper species after illumination.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

In the last few years, a considerable amount of research has been carried out in the field of advanced oxidation processes (AOPs) to be applied in the removal and degradation of emergent contaminants from wastewater [1–3]. Heterogeneous photocatalysis is widely recognized as an effective AOP for the degradation and mineralization of recalcitrant organic compounds [4–6]. Compared to other semiconductors, titanium dioxide plays a leading role as photocatalyst due to its

cost effectiveness, low toxicity and high chemical photostability. As many other materials, titania powders suffer from several drawbacks mainly related to the low surface area, low activity under visible light, high recombination rate of photogenerated electron-hole pairs, and recovery and reutilization issues [7,8]. Hence, many research efforts are being made to overcome these limitations. The incorporation of a carbon component as additive to semiconductors seems to be an adequate strategy to improve the efficiency of the photocatalyst; the enhanced performance of carbon/TiO<sub>2</sub>

\* Corresponding authors: Fax: +351 217500088 (A.P. Carvalho), +34 985 118846 (C.O. Ania).

E-mail addresses: [ana.carvalho@fc.ul.pt](mailto:ana.carvalho@fc.ul.pt) (A.P. Carvalho), [conchi.ania@incarcsic.es](mailto:conchi.ania@incarcsic.es) (C.O. Ania).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.066>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

composites has been reported for the photodegradation of a variety of pollutants, and being attributed to several factors associated to visible light absorption, the porosity of the carbon support, strong interfacial electronic effects, and the intrinsic photochemical activity of certain carbons [9–12].

The incorporation of transition metals to improve the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  has also been extensively investigated, with reported visible light activation of the doped photocatalyst due to the effective electronic interaction between the semiconductor and the metal [13–16]. Among transition metals, copper is a relatively available and effective dopant for trapping the electrons in the conduction band of  $\text{TiO}_2$  [17–20]; additionally, many oxidative reactions are catalyzed by different copper complexes and oxides [21–23]. However, metal-doped semiconductors suffer from deactivation due to aggregation of the metallic dopants [24]. On the other hand, the incorporation of transition metals in the surface of carbonaceous materials appears as a powerful alternative offering great possibilities for the preparation of more efficient photocatalysts [25–27], since the dispersion of metallic species on a carbonaceous matrix can be easily accomplished (by the choice of the precursor, and impregnation with metal oxides or salts) [28–33].

Knowing this, we aimed at exploring the photooxidative activity of copper-based materials by producing a hybrid titania/carbon photocatalyst incorporating copper on the carbon component during the carbon preparation step. The objective of this work is to study the photocatalytic activity of a Cu-loaded carbon/ $\text{TiO}_2$  composite towards phenol degradation under visible light irradiation. As carbon component in the composite we have selected a nanoporous carbon prepared by chemical activation of a lignocellulosic precursor (sisal fibers, discarded from the rope industry), in line with a current interest of our research group on the valorization of several types of residues for the production of low-cost adsorbents [34,35]. Phenol was selected as model refractory contaminant, since it is a priority pollutant frequently found in wastewater, representing a high environmental risk according to the European and American Environmental Protection Agencies.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials synthesis

A copper-loaded nanoporous carbon was synthesized by chemical activation of a lignocellulosic industrial residue – discarded sisal ropes – supplied by a rope industry. Briefly, 1 cm long sisal pieces were impregnated with an aqueous solution of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%), with a concentration adjusted to attain 5 wt.% of copper in the final material, stirred overnight and dried. The material was then impregnated with a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solution (Aldrich, 99%), according to the weight ratio sisal:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  of 2:1, and activated in a horizontal furnace (Thermolyne Model 21100) at 700 °C, for 1 h under  $\text{N}_2$  flow ( $5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). After the activation, the sample was thoroughly washed with distilled water until pH 7 and dried at 100 °C. This material will be referred to as SCu5. A blank sample was also prepared by activation with  $\text{K}_2\text{CO}_3$

in the absence of copper (sample S). The titania/carbon photocatalysts with a 1:1 weight ratio composition were prepared by physical mixture of the individual components.

### 2.2. Characterization of the catalysts

The porosity of the samples was characterized by measuring the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms at  $-196$  and  $0$  °C, respectively (ASAP 2010 and Tristar 3020, Micromeritics). 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,  $A_{\text{BET}}$ , total pore volume,  $V_{\text{total}}$ , while the micropore volumes were analyzed using the Dubinin–Radushkevich formulism to the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  adsorption data ( $W_{0,\text{N}_2}$ ,  $W_{0,\text{CO}_2}$ ) [36]. Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. The surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) using the mass-titration procedure, according to the experimental procedure described elsewhere [37]. The morphology of the samples and the dispersion of the metallic particles were observed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) with an X-ray Energy-Dispersive System (EDS) and Transmission Electron Microscopy (TEM), in a JEOL JSM-7001F (using an accelerating voltage of 25 kV) and a Hitachi H-8100 (operating at 200 kV) equipments, respectively.

The actual copper content of sample SCu5 was determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2000 DV). The chemical state of the copper species was also investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Temperature Programmed Reduction (TPR). X-ray photoelectron spectra were recorded on a SPECS spectrometer with a Phoibos 100 hemispherical analyzer with a multichannel detector. The base pressure in the ultra high vacuum chamber was below  $10^{-7}$  kPa. The X-ray radiation source was monochromatic  $\text{AlK}\alpha$  (1486.74 eV) at 100 W X-ray power and anode voltage of 14 kV. The photo-excited electrons were analyzed in constant pass energy mode, using pass energy of 50 eV for the survey spectra and 10 eV for the high resolution core level spectra. During data processing of the XPS spectra, binding energy values were referenced to the C 1s peak at 284.6 eV [38]. The CasaXPS software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss-Lorentz curves, in order to determine the binding energy of the different element core levels more accurately. The error in binding energy was estimated to be ca. 0.1 eV. Photoreduction of Cu(II) species was avoided as much as possible by using short irradiation times (first acquisition was performed within 8 min), although reduction in high vacuum during the analysis cannot be excluded [39]. TPR analyses were performed in a chemisorption analyzer (Autochem 2920, Micromeritics) equipped with a TCD reactor and a mass spectrometer (OmniStar 3000). For each analysis approximately 40 mg of sample was treated with a  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  stream of 10%  $\text{H}_2$  in Argon from 100 to 600 °C at  $5$  °C  $\text{min}^{-1}$ . X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained at room temperature on a Philips PX-1730 with automatic data acquisition (APD

Phillips (v3.6B) software), using CuK $\alpha$  radiation as incident beam.

### 2.3. Photodegradation runs

Phenol photodegradation experiments using commercially available titania (P25, Evonik) and titania/carbon composites – using a 1:1 weight ratio – as catalysts were carried out at room temperature using a photo-reactor of 500 cm<sup>3</sup> capacity, a loading catalyst ratio of 0.5 g L<sup>-1</sup> and 85 ppm as initial phenol concentration in solution. The irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (Helios Italquartz, 125 W, emitting at 313, 360, 404, 436, 546, 577 and 579 nm; see spectrum in *Supp. Information, Fig. S1*), vertically suspended in a cylindrical, double-walled Pyrex jacket cooled by flowing water, immersed in the solution. The Pyrex jacket acts as a cut-off filter of the UV irradiation lower than 360 nm, minimizing the photolytic reaction in all the catalytic runs. The water cell was used to control the temperature during the experiments, preventing any overheating of the suspension due to the irradiation. The reactor was open to air in all the experiments to ensure that enough oxygen was present in the reaction solution. In each run, 250 mg of the catalysts were added to 500 cm<sup>3</sup> of phenol solution under vigorous stirring (900 rpm). As we are studying porous photocatalysts, to maintain the same phenol concentration in solution (ca. 85 ppm) at the beginning of the irradiation, a pre-equilibration step at dark conditions was carried out to account for the amount adsorbed. Hence phenol adsorption kinetics of the materials was initially evaluated at dark conditions to establish the time required for the equilibrium (ca. 30 min in all cases) and the amount adsorbed. Consequently, before the irradiation was applied the composites were

allowed to pre-equilibrate with phenol solutions of 104 and 96 ppm concentration, respectively, for TiO<sub>2</sub>/S and TiO<sub>2</sub>/SCu5. After the equilibration step, the suspension was irradiated for 360 min. All the experiments were done in duplicate with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values.

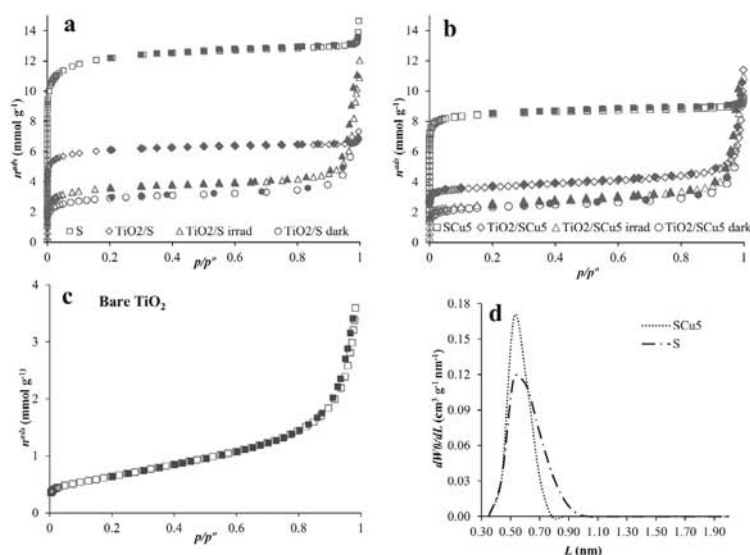
During the irradiation, small aliquots of the solution (~1 cm<sup>3</sup>) were taken out at predetermined time intervals and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18 column 125 × 4 mm, methanol to water 5:95, 30 °C, 0.7 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> flow rate, photodiode array detector). The samples were previously filtered using cellulose filters with a mean pore size of 0.45  $\mu$ m. Total organic carbon (TOC) of the solution at the end of each run was also measured in a TOC-V analyzer.

Assays in the same experimental conditions, but in the absence of irradiation, were performed (series *dark*) for further comparison with the experiments upon irradiation (series *irrad*) of the catalysts, so as to detect any modifications upon illumination. The spent catalysts were recovered by filtration, dried overnight at 60 °C and characterized. An aqueous suspension of the Cu-loaded carbon was also irradiated to investigate the possible photo-induced degradation of the carbonaceous matrix. The concentration of copper ions potentially released to the solution during the photocatalytic experiments was monitored by ICP-MS (Agilent).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the materials

A detailed textural characterization of the nanoporous carbons and the TiO<sub>2</sub>/carbon composites as well as that of P25 is summarized in *Fig. 1(a-c)* and *Table 1*. The carbon samples



**Fig. 1** – (a–c) Nitrogen adsorption–desorption isotherms at  $-196$  °C (closed symbols are desorption points); (d) micropore size distributions obtained from the CO<sub>2</sub> adsorption data according to the method described in Pinto et al. [41].

prepared by chemical activation of the sisal waste resulted to be essentially microporous materials. Comparatively, the impregnation of the carbon precursor with copper resulted in the inhibition of the textural development, as revealed by the pronounced drop in the apparent surface area (larger than 30%), that goes beyond the mass effect of copper (ca. 5 wt.%). Furthermore, for the copper-loaded samples (both SCu5 and TiO<sub>2</sub>/SCu5),  $W_{0,N_2} < W_{0,CO_2}$ , which is indicative of a narrow microporous distribution as opposed to the non-loaded materials (with  $W_{0,N_2} > W_{0,CO_2}$ ) [40]. This micropore distribution is attributed to the porosity of the carbon component, since TiO<sub>2</sub> is non-porous. The evaluation of the micropore size distribution from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0 °C (Fig. 1(d)) [41] confirmed the broader distribution of micropores in the raw activated carbon, with a maximum centered at the same value (ca. 0.5 nm) for both carbons but extended to micropores of larger size for the non copper loaded carbon.

For the TiO<sub>2</sub>/carbon composites, the nitrogen adsorption isotherms changed towards a hybrid I/IV shape, confirming that they inherited the textural properties of both precursors according to expectations. A large decrease in the apparent surface area and microporosity (roughly 50%) was also observed for the composites. This result was rather expected for 1:1 composites, due to the non-porous nature of P25, with a low specific surface area and a type II nitrogen adsorption isotherm, Fig. 1(c).

As for the nature of the carbons, the elemental analysis and their pH<sub>PZC</sub> values are displayed on Table 2. Both carbons present rather large oxygen contents, an usual characteristic of lignocellulosic materials [42], which is also in agreement with the slightly acidic nature of both materials, as evaluated by the pH<sub>PZC</sub> values.

The analysis of the composition of sample SCu5 revealed 4.8 wt.% of copper content, as expected based on the synthesis procedure followed. The SEM and TEM images (Fig. 2) showed a good dispersion of the metallic particles of different sizes along the carbon matrix, with no visual signs of copper clustering in large metallic aggregates; the homogeneous distribution of small copper particles was also supported by the EDX mapping (Fig. 2(d)).

The chemical state and distribution of copper species in the carbon matrix was investigated by XRD and XPS (Figs. 3 and 4(a)). The XRD patterns of SCu5 were analyzed according

**Table 2 – Elemental analysis and pH of the point of zero charge of the studied carbon materials. For a better comparison of the samples, the composition is shown on a dry basis.**

	Elemental analysis (wt.%)						pH <sub>PZC</sub>
	C	H	N	S	O	ash	
S	80.3	1.2	0.3	0	15.1	3.1	5.3
SCu5	75.0	1.0	0.5	0	15.0	8.5	6.0

to the International Center for Diffraction Data (ICDD) and revealed the presence of Cu<sup>0</sup> (ICDD 4-836), Cu<sub>2</sub>O (ICDD 5-0667) and CuO (ICDD 5-0661) species. Regarding the XPS analysis, the Cu 2p core level spectra of SCu5 showed the main Cu p<sub>3/2</sub> signal, composed of two contributions at 932.5 and 934.5 eV that are assigned to surface Cu(I) and Cu(II), with fractions of 14 and 85%, respectively. The high ratio of the areas of the satellite region (938–945 eV) and the area of the main Cu 2p<sub>3/2</sub> signal indicates that oxidized copper species are predominant (value Cu 2p<sub>3/2</sub>sat/Cu 2p<sub>3/2</sub>mp of 0.46, whereas when only Cu(II) species are present this ratio is 0.55). The small signal at 932.9 eV (accounting for only 0.7%) suggests that the surface contribution of reduced copper is almost negligible despite it was detected by XRD. This suggests that Cu<sup>0</sup> is located in the inner surface of the carbon, rather than in the external area.

TPR data shown in Fig. 4(b) also point out to a large contribution of Cu(II) and Cu(I) species. The profiles show two clearly distinguished areas, with decomposition peaks due to the reduction of copper in the range of 150–400 °C; the humps at higher temperatures (above 400 °C) are attributed to the reduction of oxygen species of the carbon, as they also appear in the unmodified carbon [43]. Deconvolution of TPR plots was performed using Gaussian curves to facilitate data interpretation. Three reduction peaks are presented at 190, 245 and 360 °C, that are assigned to the stepwise reduction of copper oxide (Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup>), [44,45]. The reduction of bulk CuO is considered as one-step process at about 230 °C [46], while multistep patterns have been reported for supported CuO. The lower temperature of the reduction profile of SCu5 implies that the metallic species are small and highly dispersed in the carbon matrix [47,48].

**Table 1 – Main textural parameters of the investigated materials obtained from gas adsorption data.**

Sample	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0,N<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	W <sub>0,CO<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	57	0.14	–	0.02	–
S	968	0.45	0.04	0.41	0.37
TiO <sub>2</sub> /S	484	0.23	0.02	0.21	0.15
TiO <sub>2</sub> /S dark	236	0.13	0.02	0.11	–
TiO <sub>2</sub> /S irrad	288	0.16	0.04	0.12	0.14
SCu5	674	0.31	0.01	0.30	0.34
TiO <sub>2</sub> /SCu5	292	0.17	0.04	0.13	0.23
TiO <sub>2</sub> /SCu5 dark	190	0.12	0.03	0.09	–
TiO <sub>2</sub> /SCu5 irrad	201	0.13	0.04	0.09	0.12

<sup>a</sup> Evaluated at p/p<sup>0</sup> = 0.9, to avoid the contribution of the inter particular voids in P25 and in the composites.

<sup>b</sup> Difference between V<sub>total</sub> and W<sub>0,N<sub>2</sub></sub>.

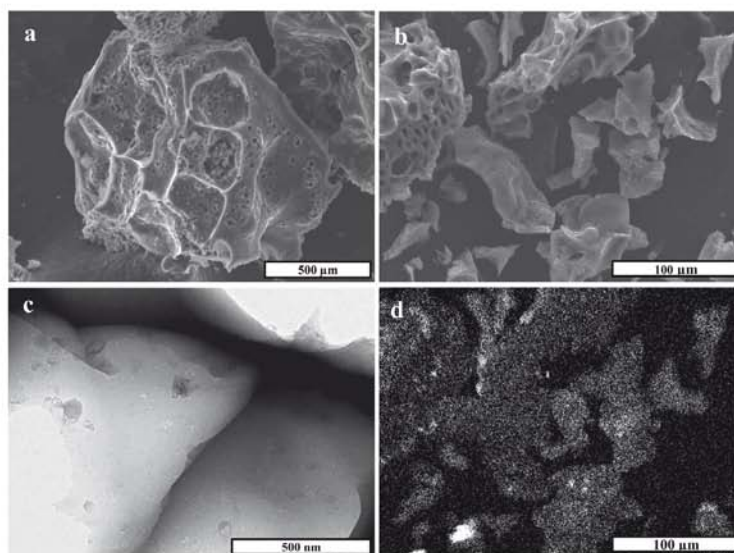


Fig. 2 – SEM images of the unloaded (a) and copper loaded (b) carbons; (c) TEM image and (d) EDX mapping of Cu for SCu5.

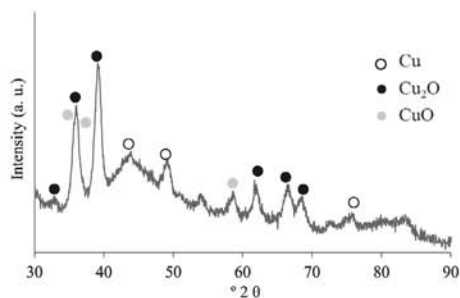


Fig. 3 – X-ray diffraction pattern of the copper-loaded carbon (sample SCu5).

### 3.2. Photocatalytic experiments

Due to the porous nature of the carbon materials a pre-equilibration step at dark conditions was carried out before the photocatalytic runs, to assure the same phenol concentration in solution at the beginning of the illumination for all three studied materials. This approach allowed the discrimination of the fraction of degraded pollutant in the photocatalytic reaction from that removed by adsorption – an important issue in porous catalysts. Furthermore, the use of a Pyrex filter to cut-off the UV contribution of the irradiation source also allowed to neglect the effect of direct photolysis (Fig. 5), whose contribution can be expected due to the changes in the solution concentration [49].

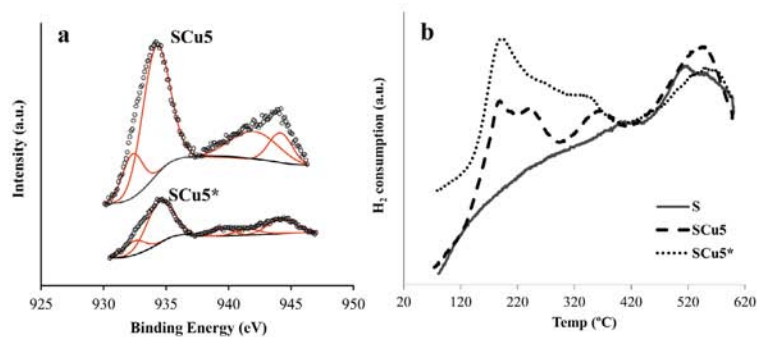


Fig. 4 – (a) Cu  $2p_{3/2}$  XPS spectrum for sample SCu5 and the sample obtained after illumination in aqueous solution, SCu5\*; (b) TPR for samples S and SCu5 and the sample obtained after illumination in aqueous solution, SCu5\*. (A color version of this figure can be viewed online.)



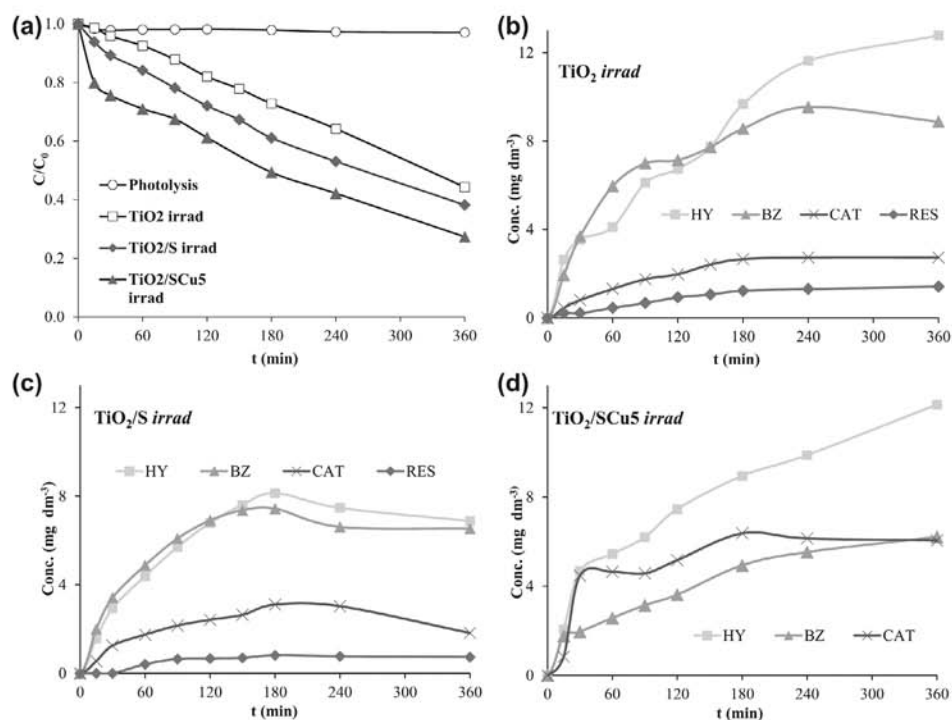


Fig. 5 – (a) Phenol concentration decay curves of the investigated materials under irradiation. (b–d) Evolution of phenol degradation intermediates detected upon irradiation of the materials investigated (HY- hydroquinone; BZ- benzoquinone; CAT-catechol, RES- resorcinol).

Hence, phenol adsorption kinetics and capacity of both S and SCu5 carbons were previously evaluated at dark conditions. The initial rate of phenol adsorption was very fast for both cases with the equilibrium uptake attained after 30 min. This is consistent with their well developed porosity, as shown in Table 1. For bare titania, the amount of phenol adsorbed at dark conditions is almost negligible (~3%), as expected given its non-porous nature. Consequently the initial phenol concentration in solution was adjusted for  $TiO_2/S$  and  $TiO_2/SCu5$  (104 and 96 ppm, respectively), to achieve 85 ppm after the preequilibration step (see Fig. S2 in Supplementary Information). Additionally, irradiation of aqueous suspensions of the carbon materials confirmed their stability under our illumination conditions, as neither the carbonaceous matrix nor copper species on the metal-loaded carbon lixiviated. The lack of copper ions release to the solution is reasonable considering that the solution pH did not significantly change during the photocatalytic runs (ranging from 6.5 to 5.6).

The photocatalytic behavior of the studied catalysts under visible light is presented in Fig. 5. As stated before, under our experimental conditions the effect of direct photolysis can be neglected (phenol conversion after 6 h of irradiation was below 3% with no noticeable mineralization), while adsorption is suppressed in the pre-equilibration step; thus

conversion can be exclusively ascribed to the photocatalytic efficiency of the studied materials. Several differences become clear when comparing the performance of the  $TiO_2$ /carbon composites to that of bare titania. First of all, phenol removal efficiency was slightly better for the composites, with values of 57, 62 and 73% after 6 h of irradiation, for  $TiO_2$ ,  $TiO_2/S$  and  $TiO_2/SCu5$ , respectively. Although the conversion values may seem somewhat low for titania-based photocatalysts, it should be recalled that only visible light is used in this work (see experimental section). What is interesting to note is that phenol photooxidation efficiency was significantly enhanced for the  $TiO_2$ /carbon composites, when compared to that of  $TiO_2$  alone. This is particularly observed for the copper-loaded carbon, which also rendered a better photocatalytic response than the composite based on the unmodified carbon.

To compare the photocatalytic activity of the studied materials, the kinetic curves in Fig. 5(a) were fitted to the Langmuir–Hinshelwood model using the simplified apparent first-order equation (Table 3). The first-order apparent rate constants followed the trend:  $TiO_2 < TiO_2/S < TiO_2/SCu5$ , with the latter presenting a rate constant 1.6 and 1.2 times higher than  $TiO_2$  and composite  $TiO_2/S$ , respectively. This data shows the cooperative effect between the carbon and the inorganic component of the catalysts, as well as the copper effect on accelerating the photooxidation reaction under visible light.

**Table 3 – Apparent first-order rate constants ( $k_{app}$ ), half reaction time ( $t_{1/2}$ ) and correlation coefficient ( $R^2$ ) obtained from fitting experimental data to the Langmuir-Hinshelwood model ( $\ln(C_0/C) = k_{app} t$ ).**

Sample	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
TiO <sub>2</sub> irradiad	1.9	365	0.994
TiO <sub>2</sub> /S irradiad	2.6	267	0.999
TiO <sub>2</sub> /SCu5 irradiad	3.1	224	0.993

Secondly, although the detected intermediate products were the same for all three studied catalysts, their amount and distribution was different (Fig. 5(b-d)), with slightly higher values for bare titania than for TiO<sub>2</sub>/carbon composites. Phenol degradation pathway using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/S was similar, with quinones (hydroquinone and benzoquinone) as predominant intermediates and concentrations reaching a maximum after ca. 3 h of irradiation. In the case of TiO<sub>2</sub>/SCu5, a marked regioselectivity is noticed towards the preferential oxidation in ortho position to form catechol. Such regioselective formation of catechol over quinones has been reported for other carbon materials under UV illumination [12] and copper catalysts in wet oxidation reactions [50] and it is considered more advantageous for the overall reaction yield, due to the higher reactivity of catechol over quinones [51,52]. Given the less energetic irradiation source used in this work, we attribute this characteristic to the copper loading, although the contribution of the carbon matrix cannot be completely ruled out.

The mineralization degree was estimated from the total organic carbon values determined in solution after 6 h of irradiation (Table 4) and considering an initial TOC value of 65 mg C L<sup>-1</sup>, that corresponds to the concentration of phenol in solution after the pre-equilibration step. The highest mineralization degree after 6 h of irradiation was obtained for the copper-loaded carbon composite (ca. 42%), twice as larger than that of titania and the unmodified carbon composite. This demonstrates that the effect of copper does not only enhance the photooxidation rate (Table 3) and modifies the degradation pathway (Fig. 5) but also shows a superior photocatalytic activity under visible light.

On the other hand, similar mineralization values were obtained for bare titania and TiO<sub>2</sub>/S composite. These are interesting results bearing in mind that, as the experiments were carried out with a constant total solid loading of

0.5 g L<sup>-1</sup>, the amount of semiconductor on the composites (ratio 1:1) is half of the amount used in the experiments with titania powders. Furthermore, the conversion obtained using titania with a total solid loading of 0.25 g L<sup>-1</sup> (the same as in the composites) was below 40%.

The difference between the values of TOC and the TOC<sub>HPLC</sub>, computed considering the aromatic intermediates detected by HPLC (Table 4) can give us an indication of the amount of short-chain alkyl acids present in solution at the end of the reaction. In fact, the smaller difference between these values, that is, the lesser amount of acids, is observed for composite TiO<sub>2</sub>/SCu5, which is in good agreement with the high mineralization value obtained, and points out the positive effect of copper towards an efficient photooxidation of phenol itself and its degradation products.

According to the literature, copper catalysts may suffer deactivation during oxidation reactions caused by the leaching of the copper cation under specific conditions (temperature, pH), with important consequences on the toxicity of the effluents due to the change from heterogeneous to homogeneous catalysis [53]. Hence, the spent catalysts were analyzed to detect any likely modifications in the course of the photocatalytic runs. XPS data in Fig. 4(a) shows that the chemical status of the copper species in SCu5 was not modified after irradiation in aqueous solution (SCu5<sup>\*</sup>). The patterns showed the negligible contribution of Cu(0) at 932.9 eV and a similar ratio of the areas of the main peaks and the satellite regions (ratio Cu 2p<sub>3/2</sub>sat/Cu 2p<sub>3/2</sub>mp of 0.49). However, some changes appeared on the TPR profiles of sample SCu5<sup>\*</sup>, Fig. 4(b). Although the patterns exhibit a similar stepwise reduction fingerprint of copper oxide, the deconvolution of the peaks showed a slight decrease (ca. 20 %) in the contribution of the peak at 190 °C – assigned to the presence of oxocations (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>, at expenses of the contribution at 245 °C, ascribed to copper oxide particles of larger sizes or to copper oxide species with lower oxidation states [44,45]. This suggests a slight photoreduction of the copper (II) species, or an agglomeration of the dispersed metallic particles. Anyhow, this is not observed on the surface of the catalysts (XPS data) nor in solution (no lixiviation of copper), indicating that the changes occur in the bulk of the catalysts.

The analysis of the textural properties of the composites after irradiation (series *irradiad*) and after adsorption in the absence of irradiation (series *dark*) provides an interesting insight on the photooxidation process on porous catalysts. As seen in Table 1, the porosity of the series *irradiad* and *dark* was similar, indicating a similar fraction of species adsorbed for both cases and hence suggesting that further adsorption of phenol and/or degradation intermediates in the course of the photooxidation experiments can be discarded. Also, although the porosity of the carbon is partially clogged in both cases, the composites still present relatively large pore volumes and surface areas (a significant fraction of the porosity remains unoccupied).

Summarizing, our data shows the positive effect of copper loading of the carbon component on phenol photooxidation reaction, in terms of phenol conversion, regioselectivity in the formation of intermediates, superior mineralization degree and enhanced degradation rate. To analyze the effect of copper, several aspects have to be considered.

**Table 4 – Total organic carbon (TOC, mg C L<sup>-1</sup>) values and mineralization degree after 6 h irradiation of the catalysts. Initial TOC value was 65 mg C L<sup>-1</sup> for all the samples.**

Sample	TOC (t = 360 min)	TOC <sub>HPLC</sub> (phenol + TQ + CAT + RES)	Mineralization (%)
TiO <sub>2</sub> irradiad	51.3	39.2	21
TiO <sub>2</sub> /S irradiad	50.4	40.3	22
TiO <sub>2</sub> /SCu5 irradiad	37.5	32.3	42

First of all, based on the synthesis procedure of the copper-loaded carbons, we do not expect any modification of the crystalline structure of the semiconductor as the metallic species are dispersed in the carbon matrix. Indeed, the optical properties of the TiO<sub>2</sub>/carbon composites (Fig. S3 in Supplementary Information) showed the characteristic absorption sharp edge of the anatase form of TiO<sub>2</sub> (predominant phase) in the UV region lying above 400 nm, and the broader background absorption in the visible light region due to the presence of the carbon component. The absorption onset was about the same for all three studied catalysts, with no differences for the Cu-loaded and unmodified carbon composites, as expected considering the low copper loading (i.e., 5 wt.%).

On the other hand, copper could act as an oxygen activator. The carbonaceous phase with well dispersed copper species is expected to create a specific fast electron transfer environment (which would minimize the recombination of the excited electron/hole pairs created upon illumination of the semiconductor), as well as specific hydrophobic sites on which molecular oxygen dissolved in water is easily adsorbed (the higher hydrophobicity of the Cu-loaded carbon is confirmed by the pH<sub>PZC</sub> and water adsorption experiments, see SI). This would also favor the formation of O-radical species – promoted by the reaction with the photogenerated charge carriers – that would contribute to the enhanced photooxidation reaction. In this regard, several studies in the literature have reported that some copper-organic complex (porphyrins, phthalocyanines) have strong absorption in the visible light region and can activate O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to oxidize toxic organic pollutants [54–56], mimicking the activity of peroxidases [57]. Our material could follow a similar mechanism as that proposed for copper catalysts in wet oxidation reactions [58–60], initiated by the light absorption of the semiconductor. The photoexcitation of the semiconductor near the Cu(II) species can lead to the subsequent formation of O-radicals under visible light irradiation, to produce Cu<sup>+</sup> intermediates. The reduced metal species have high electronegativity, and thus interact with dissolved O<sub>2</sub> (retained in the nanoporosity of the carbon component), to regenerate the Cu(II) and further radical species responsible for the improved phenol photooxidation.

Further studies with spectroscopic tools are currently ongoing to provide experimental evidences on the formation of the radicals, expected based on the quantification of the degradation intermediates and the superior performance of the Cu-loaded carbon/TiO<sub>2</sub> composite in the overall phenol conversion and mineralization extent.

#### 4. Conclusions

This work investigated the photocatalytic performance of a copper-containing photocatalyst composite towards phenol degradation using visible light. The incorporation of the transition metal was carried out on the carbon component of the hybrid composite, by impregnation of the carbon precursor with a copper salt and subsequent chemical activation. The copper-loaded carbon displayed a well developed porosity

and a good dispersion of metallic particles within the carbonaceous matrix. The analysis of the chemical status of the metal showed that oxidized copper species are dominant in the prepared material, as expected by the oxidizing atmosphere during the activation.

The performance of the synthesized titania/carbon composites for the photodegradation of phenol under visible light has been evaluated and compared to that of commercial TiO<sub>2</sub> under similar experimental conditions. The enhanced overall efficiency in terms of phenol conversion, mineralization degree and degradation rate found for the copper-loaded hybrid composite, showed the outstanding role of copper incorporated on the carbon matrix. This is important since the amount of semiconductor in the composites (ratio 1:1) is half of the amount used in the experiments with titania powders. The analysis of the textural properties of the composites after irradiation showed an interesting insight on the photooxidation process. A similar clogging of the porosity of the photocatalysts was found in dark and irradiation conditions, demonstrating that the higher conversion values cannot be solely attributed to the adsorption.

The beneficial effect of copper loading was also observed in the marked regioselectivity towards the preferential formation of catechol over quinones, which is considered to be more effective for a complete mineralization. Furthermore, the copper-loaded photocatalyst was found to be stable with no lixiviation or photoreduction of the copper species after illumination. As the optical properties of the photoactive semiconductor were not modified upon the incorporation of the copper species on the carbon component, the effect of copper is attributed to several factors including its role as oxygen activator and/or the fast electron transfer environment, which would minimize the recombination of the excited electron/hole pairs created upon illumination of the semiconductor.

Although further studies with spectroscopic tools are needed to confirm the role of copper on the superior performance of the TiO<sub>2</sub>/Cu-carbon composite, several hypotheses may be postulated. The photooxidation reaction would be initiated by the light absorption of the semiconductor near the Cu(II) species, and leading to the formation of O-radicals under visible light irradiation. The reduced metal species would interact with dissolved O<sub>2</sub> adsorbed in the hydrophobic sites of the carbon component, thereby regenerating the Cu(II) and further radical species responsible for the improved phenol photooxidation.

#### Acknowledgments

The authors thank Cordex (Portugal) for kindly supplying sisal. The financial support of FCT to CQB (PEst-OE/QUI/UI0612/2013), MINECO (CTM2008/01956, CTM2011/23378, AIB2010-PT00209) and PCTI Asturias (Fondos Feder 2007-2013, grant PC10-002) is also acknowledged. M.A.A. and A.S.M. thank FCT for their Ph.D. (SFRH/BD/71673/2010) and postdoc (SFRH/BPD/86693/2012) fellowships, respectively. R.J.C. thanks PCTI Asturias for her Severo Ochoa fellowship.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.066>.

## REFERENCES

- [1] Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VHC; 2003.
- [2] Cominellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos L, Mantzavinos D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol* 2008;83(6):769–76.
- [3] Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res* 2004;8(3–4):501–51.
- [4] Ollis DF, Al-Ekabi H. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier; 1993.
- [5] Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalysis: Fundamentals and Applications. New York: Wiley; 1989.
- [6] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev* 1993;93(2):671–98.
- [7] Fujishima A, Zhang XT, Tryk DA. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 2008;63(12):515–82.
- [8] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys* 1 2005;44(12):8269–85.
- [9] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Carbon* 2011;49(3):741–72.
- [10] Matos J, Garcia A, Zhao L, Titirici MM. Solvothermal carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Appl Catal A: Gen* 2010;390(1–2):175–82.
- [11] Bandosz TJ, Matos J, Seredych M, Islam MSZ, Alfano R. Photoactivity of S-doped nanoporous activated carbons: a new perspective for harvesting solar energy on carbon-based semiconductors. *Appl Catal A: Gen* 2012;445:159–65.
- [12] Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. *Carbon* 2012;50(1):249–58.
- [13] Choi WY, Termin A, Hoffmann MR. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub> – correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *J Phys Chem-U S* 1994;98(51):13669–79.
- [14] Inturi SNR, Boningari T, Suidan M, Smirniotis PG. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B: Environ* 2014;144:333–42.
- [15] Rashad MM, Elsayed EM, Al-Kotb MS, Shalan AE. The structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Alloy Compd* 2013;581:71–8.
- [16] Maicu M, Hidalgo MC, Colon G, Navio JA. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic decomposition of phenol. *J Photochem Photobiol A* 2011;217(2–3):275–83.
- [17] Colon G, Maicu M, Hidalgo MC, Navio JA. Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity. *Appl Catal B: Environ* 2006;67(1–2):41–51.
- [18] Xin BF, Wang P, Ding DD, Liu J, Ren ZY, Fu HG. Effect of surface species on Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* 2008;254(9):2569–74.
- [19] Irie H, Kamiya K, Shibayama T, Miura S, Tryk DA, Yokoyama T, et al. Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: activities and X-ray absorption fine structure analyses. *J Phys Chem C* 2009;113(24):10761–6.
- [20] Zhang YX, Huang M, Li F, Zhao H, Wen ZQ. Decoration of Cu nanowires with chemically modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for their improved photocatalytic performance. *J Mater Sci* 2013;48(19):6728–36.
- [21] Kang P, Bobyr E, Dustman J, Hodgson KO, Hedman B, Solomon EI, et al. Bis(mu-oxo) dicopper(III) species of the simplest peralkylated diamine: enhanced reactivity toward exogenous substrates. *Inorg Chem* 2010;49(23):11030–8.
- [22] Chen ZF, Meyer TJ. Copper(II) catalysis of water oxidation. *Angew Chem Int Ed* 2013;52(2):700–3.
- [23] Chen ZF, Kang P, Zhang MT, Stoner BR, Meyer TJ. Cu(II)/Cu(0) electrocatalyzed CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O splitting. *Energy Environ Sci* 2013;6(3):813–7.
- [24] Nishikiori H, Sato T, Kubota S, Tanaka N, Shimizu Y, Fujii T. Preparation of Cu-doped TiO<sub>2</sub> via refluxing of alkoxide solution and its photocatalytic properties. *Res Chem Intermed* 2012;38(2):595–613.
- [25] Nguyen-Thanh D, Bandosz TJ. Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;92(1–3):47–55.
- [26] Ania CO, Bandosz TJ. Highly mesoporous carbons obtained using a dynamic template method. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;89(1–3):315–24.
- [27] Jiang GH, Wang RJ, Jin H, Wang Y, Sun XK, Wang S, et al. Preparation of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> composite porous carbon microspheres as efficient visible light-responsive photocatalysts. *Powder Technol* 2011;212(1):284–8.
- [28] Ania CO, Bandosz TJ. Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption. *Carbon* 2006;44(12):2404–12.
- [29] Petit C, Karwacki C, Peterson G, Bandosz TJ. Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides. *J Phys Chem C* 2007;111(34):12705–14.
- [30] Hines D, Bagreev A, Bandosz TJ. Surface properties of porous carbon obtained from polystyrene sulfonic acid-based organic salts. *Langmuir* 2004;20(8):3388–97.
- [31] Hermans S, Deffernez A, Devillers M. Preparation of Au-Pd/C catalysts by adsorption of metallic species in aqueous phase for selective oxidation. *Catal Today* 2010; 157(1–4):77–82.
- [32] Alvarez-Montero MA, Gomez-Sainero LM, Mayoral A, Diaz I, Baker RT, Rodriguez JJ. Hydrodechlorination of chloromethanes with a highly stable Pt on activated carbon catalyst. *J Catal* 2011;279(2):389–96.
- [33] Qiu BA, Han LN, Wang JC, Chang LP, Bao WR. Preparation of sorbents loaded on activated carbon to remove H<sub>2</sub>S from hot coal gas by supercritical water impregnation. *Energy Fuel* 2011;25:591–5.
- [34] Mestre AS, Bexiga AS, Proenca M, Andrade M, Pinto ML, Matos I, et al. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresour Technol* 2011;102(17):8253–60.
- [35] Cabrita I, Ruiz B, Mestre AS, Fonseca IM, Carvalho AP, Ania CO. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem Eng J* 2010;163(3):249–55.
- [36] Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, Surface Area and Porosity. second ed. London: Academic Press Inc.; 1982.

- [37] Noh JS, Schwarz JA. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J Colloid Interface Sci* 1989;130(1):157–64.
- [38] Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie, MN: Perkin Elmer; 1992.
- [39] Poulston S, Parlett PM, Stone P, Bowker M. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES. *Surf Interface Anal* 1996;24(12):811–20.
- [40] Rodríguez-Reinoso F, Sepúlveda-Escribano A. Porous carbons in adsorption and catalysis. In: Nalwa HS, editor. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. London: Academic Press; 2001. p. 309–55.
- [41] Pinto ML, Mestre AS, Carvalho AP, Pires J. Comparison of methods to obtain micropore size distributions of carbonaceous materials from CO<sub>2</sub> adsorption based on the Dubinin–Radushkevich isotherm. *Ind Eng Chem Res* 2010;49(10):4726–30.
- [42] Andrade M, Parra JB, Haro M, Mestre AS, Carvalho AP, Ania CO. Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;95:31–7.
- [43] Barrabes N, Just J, Dafinov A, Medina F, Fierro JLG, Sueiras JE, et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor – the effect of copper nanoparticles. *Appl Catal B: Environ* 2006;62(1–2):77–85.
- [44] Chen LY, Horiuchi T, Osaki T, Mori T. Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: influence of catalyst preparation method. *Appl Catal B: Environ* 1999;23(4):259–69.
- [45] Tsoncheva T, Linden A, Areva S, Minchev C. Copper oxide modified large pore ordered mesoporous silicas for ethyl acetate combustion. *Catal Commun* 2006;7(6):357–61.
- [46] Hartmann M, Racouchot S, Bischof C. Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 1999;27(2–3):309–20.
- [47] Subbaramaiah V, Srivastava VC, Mall ID. Catalytic activity of Cu/SBA-15 for peroxidation of pyridine bearing wastewater at atmospheric condition. *AIChE J* 2013;59(7):2577–86.
- [48] Bian J, Xiao M, Wang SJ, Lu YX, Meng YZ. Carbon nanotubes supported Cu-Ni bimetallic catalysts and their properties for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Appl Surf Sci* 2009;255(16):7188–96.
- [49] Priya SS, Premalatha M, Subramanian P. Elucidation of kinetics of photolysis of phenol. *J Inst Eng Chem Eng* 2009;90:10–6.
- [50] 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(17):4866–78.
- [51] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Rodriguez S, Garcia-Ochoa F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl Catal B Environ* 2002;39(2):97–113.
- [52] Ross LBC, Vinqvist MR. Phenols as antioxidants. In: Rappoport Z, editor. *The Chemistry of Phenols*. England: John Wiley & Sons; 2003. p. 839–909.
- [53] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Garcia-Ochoa F, Casas JA, Rodriguez JJ. Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol. *Environ Sci Technol* 2004;38(1):133–8.
- [54] Mohamed RM, Mohamed MM. Copper (II) phthalocyanines immobilized on alumina and encapsulated inside zeolite-X and their applications in photocatalytic degradation of cyanide: a comparative study. *Appl Catal A: Gen* 2008;340(1):16–24.
- [55] Islam SM, Roy AS, Mondal P, Mubarak M, Mondal S, Hossain D, et al. Synthesis, catalytic oxidation and antimicrobial activity of copper(II) Schiff base complex. *J Mol Catal A: Chem* 2011;336(1–2):106–14.
- [56] Cao TT, Zou CQ, Luo GF, Chen DX, Zhao XR, Li RP, et al. Heterogeneous degradation of toxic organic pollutants by hydrophobic iron(III) schiff base complex under visible irradiation. *Chem J Chin U* 2011;32(1):105–12.
- [57] Riva S. Laccases: blue enzymes for green chemistry. *Trends Biotechnol* 2006;24(5):219–26.
- [58] Suarez-Ojeda ME, Stuber F, Fortuny A, Fabregat A, Carrera J, Font J. Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst. *Appl Catal B: Environ* 2005;58(1–2):105–14.
- [59] Louloui M, Mitopoulou K, Evaggelou E, Deligiannakis Y, Hadjiliadis N. Homogeneous and heterogenized copper(II) complexes as catechol oxidation catalysts. *J Mol Catal A: Chem* 2003;198(1–2):231–40.
- [60] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Ruiz G, Garcia-Ochoa F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects. *Appl Catal B: Environ* 2005;61(3–4):323–33.

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

## Performance of activated carbons in consecutive phenol photooxidation cycles



Leticia F. Velasco<sup>a,b</sup>, Rocio J. Carmona<sup>a</sup>, Juan Matos<sup>c</sup>, Conchi O. Ania<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Adsorption and Environmental Remediation on Porous Solids (ADPOR), Dpt. Chemical Processes for Energy and Environment, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> Dpt. Chemistry, Royal Military Academy, Renaissanceaan 30, 1000 Brussels, Belgium

<sup>c</sup> Dpt. Photocatalysis and Alternative Energies, Venezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 October 2013

Accepted 17 February 2014

Available online 22 February 2014

### ABSTRACT

The long term performance of semiconductor-free activated carbons showing photochemical activity was explored by monitoring the photodegradation of phenol from aqueous solution along 20 h of illumination in consecutive photocatalytic cycles. The efficiency of the process was evaluated in terms of phenol conversion, mineralization degree and evaluation of degradation intermediates upon cycling. Data showed a strong dependence of the photooxidation efficiency on the hydrophobic/hydrophilic nature of the carbons. The outstanding role of dissolved oxygen as a promoter of phenol photodegradation through the formation of O-radicals upon illumination of the carbons was also demonstrated. The excess of oxygen not only improved phenol conversion and mineralization, but delayed the clogging of the carbon's porosity upon cycling. This is important since a fraction of the photooxidation reaction also takes place inside the porous network of the carbon materials. Overall, the performance of the activated carbons, especially in conditions of excess of oxygen, is comparable to that of commercial titania.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Photochemical reactions are useful for the degradation of refractory pollutants, since the excitation of electronic molecular states at energies provided by light may induce chemical bond breaking [1]. However, the large-scale implementation of photocatalytic processes in environmental remediation is yet hindered by technological and economical drawbacks (mainly low semiconductor activity under visible light, high recombination rate of photogenerated electron-hole pairs, and recovery and reutilization issues) [2]. Addressing these problems calls out for a research to be conducted to enhance the performance of semiconductors or to explore the possible

use of other types of materials in this kind of applications. Among different approaches, the use of carbon materials in heterogeneous photocatalysis has attracted a lot of research efforts during the last years [3–8]. First investigations in the field focused on the use of carbons as supports or additives of TiO<sub>2</sub>, and the enhanced photocatalytic performance of carbon/TiO<sub>2</sub> composites has been attributed to several factors associated to visible light absorption and the porosity of the carbon support, and/or strong interfacial electronic effects [3–8].

More recently, our previous studies have demonstrated the self-photochemical activity of certain activated carbons under irradiation in the absence of conventional semiconductors and their ability to generate O-radical species upon UV

\* Corresponding author: Fax: +34 985 297662.

E-mail address: [conchi.ania@incarcsic.es](mailto:conchi.ania@incarcsic.es) (C.O. Ania).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.056>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

irradiation [9–12]. Despite the increasing interest in the topic, there is still a dearth in the understanding of the origin of the carbon/light interactions accounting for the formation of the O-radicals and their enhanced performance under UV light. Although further studies are needed to establish the origin of the photochemical behavior of activated carbons, it is also necessary to corroborate their activity through the performance of consecutive photodegradation runs. In order to be competitive with other materials, activated carbons for photo-oxidation must fulfill the requirements of long cycle life, and good degradation efficiency. Thus, the objective of this work was to explore the potential application of activated carbons showing photochemical activity in wastewater remediation [9], by investigating their performance towards the photocatalytic degradation of phenol from solution after several consecutive runs, and their stability under prolonged exposure to UV light (ca. 20 h). Scarce studies are available in the literature dealing with the long-term cycling performance of photocatalysts, including our previous data on carbon/titania composites [13]. Moreover, to the best of our knowledge this is the first time that the response of semiconductor-free activated carbons as photocatalysts are tested through the performance of consecutive photocatalytic runs.

The choice of the activated carbons was based on our previous works reporting their good performance towards phenol photooxidation in the absence of semiconductors after 6 h of irradiation [9]. Moreover, their rich surface chemistry allowed to study the influence of the carbon functionalization on their long-term stability and photodegradation performance under UV light, compared to that of commercial TiO<sub>2</sub> under similar experimental conditions. The efficiency of the systems was evaluated in terms of phenol conversion and mineralization degree upon consecutive cycles; the evolution of the main phenol photodegradation intermediates was also assessed upon cycling. Additionally, the role of the oxygen as a promoter of phenol photooxidation was studied. Experiments have been carried out for 20 h of illumination, and data showed that the performance of the activated carbons, especially in conditions of excess of oxygen, is still comparable to that of commercial titania. Although the results obtained can be very dependent on the nature of the carbons investigated and further studies would be needed using other carbon materials, we expect that the general trend would be the same for other carbons showing similar characteristics (concerning surface functionalization, hydrophobicity, pore texture and phenol photodegradation yields).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

A commercial powdered lignocellulose-based activated carbon (sample CV, phosphoric acid activation) and with a mean particle size below 45 µm was selected for this study [9]. A second sample (labeled as CVH) was prepared by thermal treatment at 850 °C under inert atmosphere (30 min, N<sub>2</sub> flow 50 ml/min) of carbon CV to remove the surface functionalities, thus obtaining a more hydrophobic material. For the sake of comparison, commercially available titania powders

(Evonik, P25) were also used as a reference photocatalyst in this kind of applications. The main physicochemical characteristics of the tested materials are compiled in Table 1 and Figs. S1 and S2 in Suppl. Info.

### 2.2. Photodegradation runs

Photodegradation experiments were carried out at room temperature using a photo-reactor of 400 mL capacity and a loading catalyst ratio of 0.5 g/L. The UV irradiation source was provided by a high pressure mercury lamp (Helios Italquartz, 125 W, emitting at 313, 360, 404, 436, 546, 577 and 579 nm), 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. In each run, about 200 mg of the catalysts (either carbon or titania) were added to 400 mL of phenol solution under continuous and vigorous stirring (900 rpm); then the suspensions were allowed to equilibrate under dark conditions before being illuminated. After the equilibration step, the suspension was irradiated for 180 min.

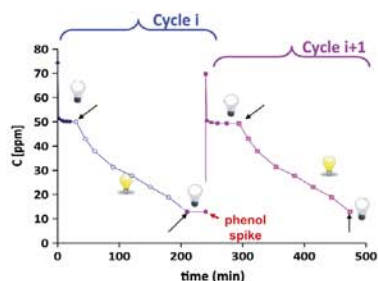
Since we are using porous carbons, to maintain the same phenol concentration in solution at the beginning of each cycle (ca. 50 ppm), a pre-equilibration step at dark conditions was carried out (Fig. 1). Phenol adsorption kinetics and capacity of the activated carbons were previously evaluated at dark conditions to establish the time required for the equilibrium (ca. 30 min in all the samples) and the amount adsorbed. Hence before the irradiation was applied, CV and CVH carbons were allowed to pre-equilibrate with phenol solutions of 65 and 78 ppm concentration, respectively. Furthermore, to maintain the same initial concentration and volume of phenol solution at the beginning of each cycle, 5 mL of a concentrated phenol solution (ca. 1500–2500 ppm, depending on the carbon) were added to the photoreactor in order to begin the next photocatalytic run in similar conditions than the previous one.

Small aliquots of the solution (~1 mL) were taken out at predetermined time intervals and analyzed by reverse-phase HPLC (Spherisorb C18 column 125 mm × 4 mm, methanol to water 5:95, 30 °C, 0.7 ml/min flow rate, 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 at the end of each run was also measured in a TOC-V analyzer. To keep constant the initial concentration for each photocatalytic cycle, a spike of a concentrated phenol solution (recalculated from the amount of phenol remaining in solution) was added to the suspension; subsequently, the next run was carried out under similar conditions of equilibration for 30 min under dark followed by illumination for 180 min. Photodegradation cycles were carried out in the presence of air, under ambient conditions (no external air supply) and O<sub>2</sub> saturation conditions (provided by continuous air bubbling through the solution). Direct photolysis (non-catalyzed 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 with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values.

**Table 1 – Main physicochemical characteristics of the selected activated carbons obtained from gas adsorption, elemental analysis, point of zero charge, Boehm titration and TPD-MS.**

	CV	CVH	TiO <sub>2</sub>
$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1280	1040	53
$V_{\text{TOTAL}}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	1.014	0.787	0.083
$V_{\text{MICROPORES}}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	0.314	0.272	–
$V_{\text{MESOPORES}}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	0.517	0.357	–
C [wt.%] <sup>c</sup>	84.6	90.9	–
H [wt.%] <sup>c</sup>	2.4	0.9	–
N [wt.%] <sup>c</sup>	0.1	0.1	–
S [wt.%]	–	–	–
O [wt.%] <sup>c</sup>	12.0	5.9	–
Ash [wt.%] <sup>c</sup>	0.9	2.2	–
pH <sub>PZC</sub>	2.2	6.5	5.2
Amount CO <sub>2</sub> [mmol/g] <sup>d</sup>	0.45	1.93	–
Amount CO [mmol/g] <sup>d</sup>	0.06	0.51	–
Carboxylic groups [meq/g] <sup>e</sup>	0.41	0.07	–
Lactones [meq/g] <sup>e</sup>	0.31	0.12	–
Phenolic groups [meq/g] <sup>e</sup>	n.d.	0.04	–
Total acidic groups [meq/g] <sup>e</sup>	0.72	0.23	–
Total basic groups [meq/g] <sup>e</sup>	n.d.	0.24	–

<sup>a</sup> Evaluated at relative pressure  $\sim 0.95$ .  
<sup>b</sup> Evaluated from DFT method applied to N<sub>2</sub> adsorption data.  
<sup>c</sup> On dry basis.  
<sup>d</sup> Quantification from TPD-MS.  
<sup>e</sup> Boehm titration (n.d., not detected).

**Fig. 1 – Sketch illustrating the experimental procedure followed for the consecutive phenol photooxidation cycles on sample CVH. Arrows indicate the beginning/end of the irradiation period. (A color version of this figure can be viewed online.)**

### 2.3. Textural and chemical Characterization

The porous texture of the samples was characterized by measuring the N<sub>2</sub> adsorption isotherms at  $-196$  °C (ASAP 2010, Micromeritics) before and after the consecutive photocatalytic cycles. 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,  $S_{\text{BET}}$ , total pore volume,  $V_{\text{T}}$  and pore volumes using the DR formulism and non-local density functional theory (DFT). Elemental analysis was carried out in LECO CHNS-932 and LECO VTF-900 automatic analyzers. The surface chemistry of the carbons was further characterized by temperature programmed desorption (TPD) analysis and Boehm titration.

TPD experiments were performed with samples of about 100 mg in a Chemisorb 2750 apparatus (Micromeritics), under an argon flow rate of  $50$  cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, at a heating rate of  $15$  °C min<sup>-1</sup>, up to a final temperature of  $900$  °C. The amounts of CO and CO<sub>2</sub> evolved during the experiment were quantified by means of a mass quadrupole (Balzers). Boehm method was carried out by neutralization with bases of increasing strength: NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH [14]. About 0.5 g of the carbon was put in contact with 100 ml of 0.05N base solution in sealed flasks. The suspensions were shaken for 16 h and then filtered. The excess of base remaining in the solution was determined from back titration after adding an excess of standard HCl solution. It was assumed that NaHCO<sub>3</sub> neutralizes all carboxylic groups, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> –carboxylic and lactonic groups– and NaOH –carboxylic, lactonic and phenolic groups–. The total number of basic sites was determined with 0.05N HCl [15]. The procedure is the same as above mentioned, as back-titration of the excess of HCl was performed using a 0.05N NaOH solution.

### 2.4. Spin Trapping Electron Spin Resonance (ESR) measurements

The formation of paramagnetic species during irradiation of carbon suspensions in aqueous solution was detected by Spin Trapping ESR measurements, using 5,5-dimethylpyrroline-N-oxide (DMPO) as trapping agent [16]. About 2.5 mg of the samples were suspended in 5 ml of HClO<sub>4</sub> buffer at pH 3 (final solids concentration 0.5 g/L), and 10  $\mu$ l of DMPO was added to the suspension to reach a final concentration of 18 mM, introduced in quartz tubes and irradiated for 20 min (Philips TL K40W/05 lamp, with a broad emission peak centred at 365 nm). ESR spectra were immediately recorded from the



solution (after filtering out the solids) 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 100 KHz, microwave frequency 9.69 GHz; microwave power 5.024 mW; conversion time 40.96 ms; center field 3450 G, sweep width 120 G. Simulations of the individual components of the ESR spectra were obtained using the Winsim 2002 software [17].

### 3. Results and discussion

The choice of the pristine carbon used in this work was based on its physico-chemical features (Table 1) and its good performance towards phenol photooxidation in the absence of semiconductors after 6 h of irradiation [9]. Furthermore, this adsorbent is commonly used for the removal of phenolic compounds in the purification of industrial wastewater and drinking water. Although phenol photodegradation efficiency in solution has been previously reported for carbon CV, herein we investigate the performance under long illumination times during consecutive photodegradation cycles. Also the chemical composition (surface chemistry and low ash content, as seen in Table 1 and Fig. S2) makes it a good candidate to explore the role of the surface chemistry on phenol photooxidation reaction upon cycling. The outcome of previous studies is used here only for data interpretation.

Due to the characteristics of our irradiation source, the photolytic breakdown of phenol under our conditions was rather large (see Fig. S3); however the overall efficiency and mineralization extent of direct photolysis is very poor (TOC value drop by 8% after 3 h) because apart phenol, none of the intermediates are further decomposed. As the yield of direct photolysis is highly dependent on the concentration from solution [18], the photocatalytic cycles were designed so as to maintain a constant phenol solution at the initial stage of the illumination step (thereby controlling the effect of the photolysis for all the studied materials).

Also, based on their porous nature and different surface chemistry (Table 1), these carbons are expected to show different adsorption capacities. This is expected to modify the concentration of phenol in solution in the course of the photooxidation reaction and should be taken into account to compare their performance on consecutive photodegradation cycles (discriminating between the photooxidation reaction and the adsorption, both occurring simultaneously), as well as to compare vs non porous titania powders as reference catalysts ( $S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), in which the amount of phenol adsorbed is almost negligible (~3%).

Indeed, Fig. 2 shows the kinetics of adsorption and equilibrium adsorption isotherms of phenol obtained at dark conditions on both carbons, where their different adsorption behavior is evidenced. A summary of the Langmuir adsorption parameters and surface coverage is compiled in Table S1 and Fig. S4. The adsorption kinetics was very fast, with the maximum uptake attained after 20–30 min in both carbons. This is consistent with their well developed micro/mesoporous network as shown in Table 1; even after thermal treatment the porosity remained rather unchanged, beyond a slight drop or the total pore volume but preserving the

micropore to mesopore ratio. This slight structural annealing upon heating at high temperatures is rather common on carbon materials [19,20]. On the other hand, the amount adsorbed is almost twice larger on carbon CVH compared to CV. This is also consistent with its more basic nature, as phenol is favorably adsorbed in hydrophobic carbons [21–24].

For all these reasons, and to avoid biased interpretations, the photocatalytic experiments were designed allowing the carbons to equilibrate in contact with the phenol solution for 30 min before exposing to UV light. The initial phenol concentration was calculated for each carbon considering the equilibrium adsorption isotherms (Fig. 2), so as to obtain a concentration of 50 ppm in solution after the equilibration step. As mentioned above, this will keep the direct photolysis constant in all the experiments. Furthermore, it is important to point out that, even though both carbons have different adsorption capacities, for both materials the chosen experimental conditions correspond to an almost full coverage of the carbon surface, with respect to their corresponding maximum uptake. For instance, the amount adsorbed accounting for 50 ppm phenol equilibrium concentration is ca. 46 and 116 mg/g for CV and CVH, respectively, which correspond to a surface coverage of 93% and 96% for both carbons (Fig. S4). This is most important since in previous works we have demonstrated that the photocatalytic degradation of the pollutant adsorbed inside the porosity of the carbons also occurs upon irradiation in solution [9]. Thus, under these experimental conditions the direct photolysis and the degradation rate of the confined species on the porosity maintained constant for both carbons. This should be advantageous for a direct comparison of the overall photocatalytic yield upon cycling of the activated carbons monitored in solution.

#### 3.1. First photocatalytic cycle

Figs. 3 and 4 show the evolution of phenol concentration and its degradation intermediates after several hours of illumination for the carbon materials compared to titania powders. The first cycle, discussed in this subsection, is compared to the three materials for clarity purposes. Experiments were initially conducted in the presence of air but without an external supply of oxygen (ambient conditions). When comparing the performance of the carbon materials for phenol photooxidation to that of titanium dioxide, several differences become clear. First, the overall phenol conversion after 1 cycle (i.e. 180 min) is rather high for all the processes, with slight higher values for both activated carbons compared to titania. Since the photocatalytic runs were preceded by an equilibration step and thus the porous voids of the activated carbons are already filled with phenol molecules when the irradiation starts, it seems reasonable to consider that the disappearance of the pollutant from the solution under these conditions is mainly due to a photocatalytic process.

Secondly, the total amount of degradation intermediates was again slightly lower for both carbon materials and the distribution of degradation intermediates was also dependent on the type of catalyst, with a marked regioselective photooxidation for the activated carbons and the titania powders. For instance, oxidation of phenol in *para*-position to form quinones

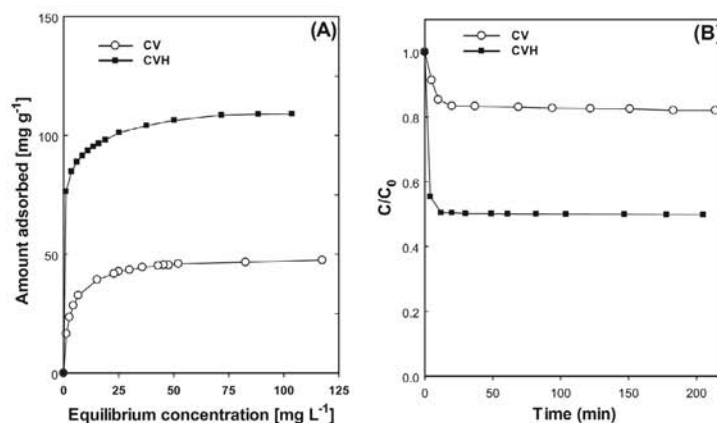


Fig. 2 – Equilibrium adsorption isotherms of phenol (A) and kinetics of adsorption (B) under dark conditions on carbons CV and CVH.

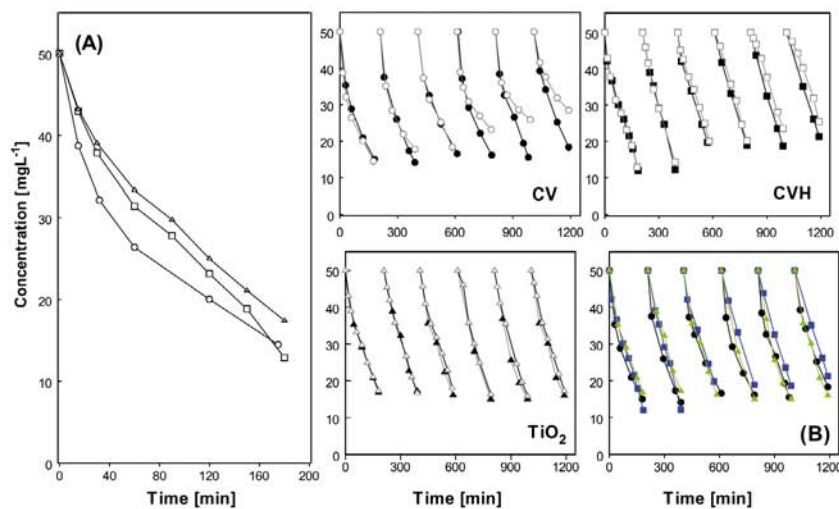
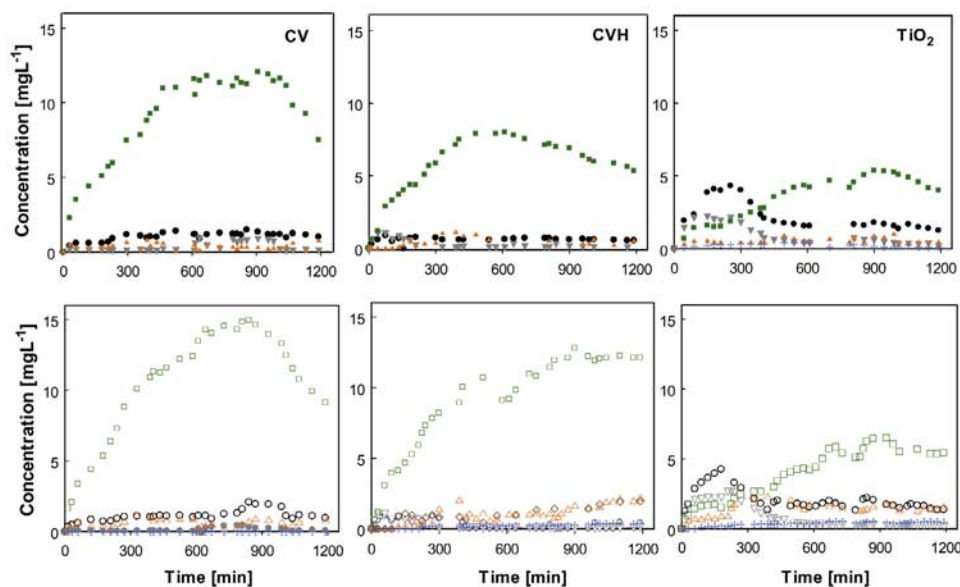


Fig. 3 – Evolution of phenol concentration after several consecutive photocatalytic cycles on carbon CV, carbon CVH and TiO<sub>2</sub> under excess (solid symbols) and depleted (empty symbols) oxygen supply. For clarity, comparison of the performance of the three studied materials is shown for (A) the first and (B) all the cycles; circles (CV), squares (CVH), triangles (TiO<sub>2</sub>). (A color version of this figure can be viewed online.)

(hydroquinone and benzoquinone) is predominant when using titania as catalyst (under these operating conditions), as opposed to preferential ortho-position (1,2 catechol) in the case of both activated carbons. The regioselective formation of catechol over quinones is considered more advantageous for the overall reaction yield; according to literature, catechols are more reactive than quinones (due to the stability of intermediates formed) [25,26], as a result of which the degradation pathway of catechol proceeds through a simple mechanism involving a less number of intermediates (organic acids).

In all three cases negligible amounts of the meta-hydroxylated compound (resorcinol) were detected. Interestingly, trace amounts of a trihydroxylated intermediate (1,2,4 trihydroxybenzene) were formed in the catalyzed reactions (but not upon direct photolysis). The formation of this trihydroxylated derivative seems to be somehow related to the acidity/basicity of the catalysts, as larger amounts were detected for both CV and TiO<sub>2</sub> (hydrophilic materials), and almost negligible amounts for the more hydrophobic carbon (CVH). No traces of other phenol coupling subproducts were detected



**Fig. 4** – Evolution of main phenol photooxidation intermediates detected in solution upon the consecutive photocatalytic cycles on the studied materials under excess (top, solid symbols) and depleted (bottom, empty symbols) oxygen supply. Hydroquinone (circles); benzoquinone (down triangles); catechol (squares); 2,4,6-trihydroxybenzene (up triangles); resorcinol (crosses); 1,3,5-trihydroxybenzene (diamonds). (A color version of this figure can be viewed online.)

despite they are rather frequent upon direct hydroxylation by free radical reagents in solution [25].

The different distribution of hydroxylated degradation intermediates in the presence of carbon materials in the first cycle is in good agreement with the data reported in the literature [5,9,13,27,28]. In most cases the participation of catechol and quinones is described, and scarce mention is found to trihydroxylated products, although they have been detected as primary and secondary hydroxylation intermediates at quite small concentrations [29,30].

Considering that the *ortho*- and *para*-substitution are the preferred positions in electrophilic substitution of aromatic rings, it seems reasonable that the formation of the hydroxylated products follows an electrophilic mediated pathway or an electron transfer process promoted by hydroxyl radicals, direct hole-oxidation, or some other transient one-electron oxidants [31,32]. The poor oxidation extent of the intermediates –compared to phenol– indicates the preferential reactivity of the radicals towards the aromatic ring, rather than to phenol subproducts [31], which is also characteristic of electrophilic mechanisms. A similar photodegradation pathway via electrophilic substitution of the aromatic ring has been reported for 4-chlorophenol [33].

It should also be mentioned that electrophilic additions are favored at acidic pH [31], which is consistent with the higher oxidation yields obtained for  $\text{TiO}_2$  and CV, both acidic materials (COOH moieties in the carbon are Bronsted acid sites, whereas Ti atoms with oxygen vacancies are Lewis acid sites). In the case of CVH, its more basic nature could delay

the electrophilic substitution reaction, due to the increased basicity of the reaction medium in contact with the more hydrophobic carbon which adsorbs  $\text{H}^+$ .

The analysis of the TOC values from solution after 3 h of irradiation (Table 2) shows a similar trend, with rather smaller values for carbon CVH. Indeed, the mineralization degree after the first cycle (accounting for the mass balance evaluated from the initial and final TOC values of the corresponding cycle) was about 50% for  $\text{TiO}_2$  and CVH, slightly higher than the 42% for sample CV. This points out the better performance of the carbons (at least) in the first cycle, not only in terms of phenol conversion but also in the complete mineralization.

### 3.2. Consecutive photocatalytic cycles

On the other hand, the situation changes when the materials are submitted to consecutive illumination cycles (Figs. 3 and 4). The performance of the activated carbons gradually decreases with the number of the cycles, being this effect more remarkable in the acidic carbon (sample CV). After the third run the overall phenol efficiency reaches a plateau at about 50% conversion after the first 90 min of irradiation in every run. This is in agreement with the accumulation of intermediates observed for the first cycles, where it seems that the materials are capable of promoting the photodegradation of phenol but not that of the polyhydroxylated intermediates.

For titania powder the tendency seems to be more stable (Figs. 3 and 4); although the conversion of phenol still reaches

**Table 2 – Total organic carbon (TOC, mg C/L) values in solution after the consecutive photocatalytic cycles. Shaded values correspond to the experimental carried out under excess of O<sub>2</sub>. Initial TOC value was 38 mg C/L for all the samples.**

	Cycle 1		Cycle 3		Cycle 6	
CV	22.2	22.2	47.5	40.2	66.4	36.4
CVH	18.1	18.1	43.6	38.3	51.2	40.0
TiO <sub>2</sub>	19.3	19.3	30.5	29.6	49.8	45.3

values around 60% upon cycling, the degradation of the intermediates seems to be less efficient (or delayed) with the number of cycles, as an important accumulation of hydroxylated intermediates was also detected after 400 min (2–3 cycles). The preferential oxidation to quinones dominates the photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub>, showing a maximum concentration in the first 4 h, followed by a gradual fall below 1–3 ppm. After this point, the amount of catechol started to accumulate in solution with the number of cycles, following the same pattern described for both carbons.

Although some differences are evident in the evolution of the TOC values within the cycles (Table 2), the three samples perform quite similarly in terms of degree of mineralization after the sixth cycle. The total organic carbon loading treated in the whole process (after the 6 cycles) was about 228 mg C/L, leading to very close mineralization yields for samples TiO<sub>2</sub>, CVH and CV: 78%, 78% and 71%, respectively. This leads us to conclude that the photocatalytic efficiency of the carbon is comparable to that showed by the commercial titania. This contrasts with the different trend of phenol disappearance from solution showed in Fig. 3, and the higher accumulation of aromatic intermediates when irradiating the activated carbon (Fig. 4). Both results indicate that the accumulation of short alky chain acids (final degradation intermediates during phenol photo-oxidation) would be higher for titanium oxide than for the activated carbons.

We attributed the fall in the efficiency to an eventual depletion of the dissolved oxygen present in the solution during the cycles, since they were carried out in the presence of air but without an external supply of oxygen. The influence of molecular oxygen will be further discussed below.

Furthermore, molecular oxygen is known to be a good electron scavenger to generate superoxide anions, which could contribute to the oxidation of the pollutant in solution. The formation of O-radicals upon illumination of suspensions of the activated carbons was confirmed by Electron Spin Resonance spectroscopy, using DMPO as spin trap (Fig. 5). The ESR spectra of all three samples showed the characteristic quartet peak profile with 1:2:2:1 intensity ( $g = 2.006$ ,  $a_N = a\beta H = 14.8$  G hyperfine splitting constants), due to the formation of DMPO-OH adducts [16,34] attributed to the presence of hydroxyl and/or superoxide radicals in the reaction medium (superoxide anion is unstable in water and is rapidly converted to ·OH radical, eventually contributing to the DMPO-OH adduct signal) [35,36]. Simulation of the experimental spectra allowed the identification of a second adduct for titanium dioxide, (HDMPO-OH adduct,  $a_N = 14.6$  G,  $a\gamma H = 1.1$  G) [34], with a relative abundance close to 20%. These adducts were not detected when the DMPO solution was illuminated alone, confirming that they are generated

during irradiation of herein studied catalysts and corroborating the high reactivity in the presence of molecular oxygen.

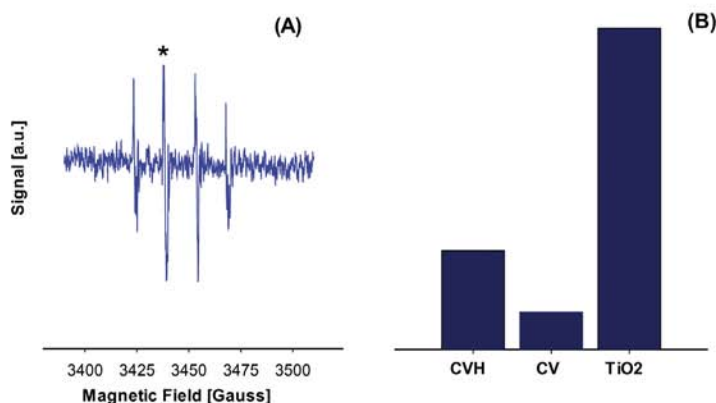
Moreover, integration of the intensity of the second peak in the profiles allowed the quantification of the radical species (Fig. 5B). Although lower concentrations were obtained in the carbons, compared to TiO<sub>2</sub>, it is interesting to recall that the amount of radicals was larger for CVH than CV. This suggests that the presence of O-containing functionalities on the carbon matrix has a negative impact on the detection of radicals. A similar behavior with the extent of the carbon oxidation has been reported for other carbons [11]. It should be noted that despite the low concentration of radicals detected in solution, carbon CV displayed similar activity towards phenol photooxidation than CVH (Figs. 3 and 4), being higher than other carbons with larger ESR signals [11,12].

### 3.3. Consecutive photocatalytic cycles under excess of oxygen

The role of the oxygen as a promoter of phenol photooxidation was further confirmed measuring the cycles under continuous oxygen supply (Figs. 3 and 4), to avoid an eventual depletion of dissolved oxygen in solution during the cycling.

The loss of activity towards phenol conversion after consecutive cycles was less pronounced under excess of oxygen, particularly for carbon CV that had shown a marked deactivation upon cycling. In fact, the performance of both carbons was similar to that of titanium dioxide. As for the intermediates, the amount detected is lower when the cycles are carried out under excess of oxygen (Fig. 4), confirming that dissolved oxygen is consumed during the photocatalytic reaction, likely through the formation of O-radicals. Also, the regioselectivity towards the formation of catechol over quinones in the activated carbons is still maintained. The enhanced photocatalytic conversion under excess of oxygen is also in agreement with TOC values (Table 2) that show a higher mineralization of phenol.

Based on these results, it can be assumed that the formation of O-radicals upon illumination of the catalysts is important to achieve high phenol conversions and mineralization. Direct hole oxidation of phenol to form catechol and trihydroxylated intermediates should not be discarded [37], although this reaction typically displays a slow kinetics [38]. With increasing the concentration of dissolved oxygen, the rate for the recombination of the photogenerated species is reduced due to the competitive electron scavenging by oxygen; as a result, the generation of O-radicals would be improved. The effect was very marked in the hydrophilic carbon, but it was evident also for CVH and the titania powders (Fig. 5). A similar role of dissolved oxygen has been reported for the



**Fig. 5 – (A)** Example of the ESR signal measured after UV irradiation of aqueous suspensions of the activated carbons and titania powders. **(B)** Quantification of the radical species corresponding to DMPO–OH adducts by integration of the intensity of the second peak in the profiles, as marked by the star. (A color version of this figure can be viewed online.)

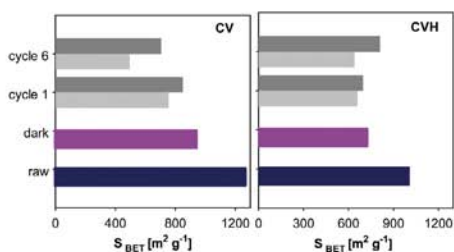
mineralization of phenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions [39,40]. Moreover, TOC values (Table 2) revealed that the degree of mineralization also depended on the supply of oxygen introduced to the photoreactor, being the differences higher after longer irradiation times (i.e., increasing the number of cycles).

Although some of the intermediates detected have more toxicity than phenol itself [41], they are detected at a trace level after 6 cycles (Fig. 4); in all cases at much lower values compared to the overall phenol concentration treated during the course of the reaction (ca. 300 ppm).

The porosity of the carbons decreased gradually with the number of cycles, as shown in Fig. 6, indicating that further adsorption occurs to some extent in the course of the photo-oxidation experiments. The clogging of the porosity affected mostly the specific surface area and microporosity, which is somehow expected since both textural parameters are closely related and micropores are known to be the active sites where phenol and its aromatic photo-oxidation products are preferably adsorbed [21]. The collapse of the porosity upon cycling

was more pronounced for sample CV, indicating that a higher amount of species are adsorbed inside its porous network. This result was somehow expected taking into account that this carbon leads to lower photodegradation and mineralization yields than sample CVH. It has to be considered that a greater amount of remaining phenol and its oxidation products are present in solution when irradiating carbon CV, favoring the extension of the adsorption.

Moreover, the evolution of the porous features of the carbons during the consecutive cycles was very dependent on the presence of dissolved oxygen in the reactor. Under excess of oxygen, the collapse of the porosity upon consecutive runs is significantly lower, which confirms that in these conditions phenol and its degradation intermediates are photo oxidized rather than adsorbed in the porosity of the carbons (which would lead to lower porous features). These results are in agreement with the higher photodegradation performance (Table 2 and Figs. 3 and 4), and thus corroborate the outstanding role of dissolved oxygen as a promoter of phenol photooxidation.



**Fig. 6 – Evolution of the porous features of the catalysts upon consecutive irradiation cycles under depleted (light bars) and excess (dark bars) dissolved oxygen conditions for the initial carbons, after adsorption at dark conditions and after consecutive photocatalytic runs (first and sixth cycles).** (A color version of this figure can be viewed online.)

#### 4. Conclusions

The performance of activated carbons with different surface chemistry after 20 h of illumination in consecutive photocatalytic cycles for the photodegradation of phenol has been evaluated and compared to that of commercial TiO<sub>2</sub> under similar experimental conditions. The overall performance of the activated carbons upon cycling was comparable to that of commercial titania –especially in conditions of excess of oxygen– with close mineralization yields in all three studies materials after six consecutive cycles (ca. 20 h of illumination).

Data showed a strong dependence of the photocatalytic efficiency on the basic/acidic nature of the activated carbons, with a lower performance for the hydrophilic carbon. For the activated carbons, a marked accumulation of phenol degradation intermediates was observed during cycling, with

preferential formation of catechol over quinones. For titanium oxide, the concentration of aromatic intermediates is lower but still TOC values show low mineralization due to the accumulation of short alkyl chain organic acids.

Phenol conversion and mineralization rates were greatly enhanced in the presence of excess of dissolved oxygen in the solution, demonstrating the outstanding role of oxygen in the photooxidation of phenol. This was critical for the long-term performance of the hydrophilic carbon, which showed a sharp fall in phenol conversion upon cycling under oxygen depletion conditions. The evolution of the porous features of the carbons was also very dependent on the presence of dissolved oxygen. The lower collapse of the porosity under oxygen excess indicates a higher conversion of phenol and its degradation intermediates. Furthermore, the formation of O-radicals upon illumination of both activated carbons and titanium dioxide was evidenced by Electron Spin Resonance spectroscopy. Both results confirmed that the formation of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{O}_2^-$  is important to achieve high phenol conversions and mineralization yields, particularly for activated carbons.

### Acknowledgments

The authors thank the financial support of the Spanish MINECO (Grants CTM2008/01956, CTM2011/23378) and PCTI Asturias (Fondos Feder 2007–2013, Grant PC10-002). L.F.V. and R.J.C. thank CSIC and PCTI Asturias for their JAE-Pre and Severo-Ochoa fellowships, respectively. The authors are grateful to Dr. Maurino and Dr. Laurenti from the University of Torino for the ESR measurements and to Ms. Querejeta-Montes for her help in the adsorption kinetics.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.056>.

### REFERENCES

- [1] Serpone N, Pelizzetti E. In: Pelizzetti E, Serpone N, editors. *Photocatalysis: fundamental and applications*. New York: Wiley Interscience; 1989.
- [2] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today* 2009;147:1–59.
- [3] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Carbon* 2011;49:741–72.
- [4] Faria JL, Wang W. Carbon materials in photocatalysis. In: Serp P, Figueiredo JL, editors. *Carbon materials for catalysis*. New York: John Wiley & Sons; 2009. p. 481–506.
- [5] 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: Environ* 1998;18:281–91.
- [6] Matos J, García A, Cordero T, Hovelon JM, Ferronato C. Eco-friendly  $\text{TiO}_2$ -AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol. *Catal Lett* 2009;130:568–74.
- [7] Araña J, Doña-Rodríguez JM, Tello Rendón E, Garriga i Cabo C, González-Díaz O, Herrera-Melián JA.  $\text{TiO}_2$  activation by using activated carbon as a support. Part I. Surface characterisation and decant ability study. *Appl Catal B: Environ* 2003;44:161–72.
- [8] Henderson MA. A surface science perspective on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Surf Sci Rep* 2011;66:185–297.
- [9] Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. *Carbon* 2012;50:249–58.
- [10] Ania CO, Velasco LF, Valdes-Solis T. Photochemical response of carbon materials. In: Tascon JMD, editor. *Novel carbon adsorbents*. London: Elsevier; 2012. p. 521–47.
- [11] Velasco LF, Maurino V, Laurenti E, Ania CO. Light-induced generation of radicals on semiconductor-free carbon photocatalysts. *Appl Catal A: Gen* 2013;453:310–5.
- [12] Velasco LF, Maurino V, Laurenti E, Fonseca IM, Lima JC, Ania CO. Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. *Appl Catal A: Gen* 2013;452:1–8.
- [13] Matos J, Laine J, Herrmann JM, Uzcategui D, Brito JL. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl Catal B: Environ* 2007;70:4619.
- [14] Boehm HP. In: Eley DD, Pines H, Weisz PB, editors. *Chemical identification of surface groups, advances in catalysis*, vol. 16. New York: Academic Press; 1966. p. 179–274.
- [15] Papirer E, Li S, Donnet JB. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. *Carbon* 1987;25:243–7.
- [16] Finkelstein E, Rosen GM, Rauckman E. Spin trapping. Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones. *J Arch Biochem Biophys* 1980;200:1–16.
- [17] Duling DR. Simulation of multiple isotropic spin trap EPR spectra. *J Magn Res Ser B* 1994;104:105–10.
- [18] Shanmuga Priya S, Premalatha M, Subramanian P. Elucidation of kinetics of photolysis of phenol. *IE(J) Chem Eng* 2009;90:10–6.
- [19] Rao AM, Fung AWP, Dresselhaus DS, Endo M. Structural characterization of heat-treated activated carbon fibers. *J Mater Res* 1996;7:1788–94.
- [20] Ania CO, Menendez JA, Parra JB, Pis JJ. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microp Mesop Mater* 2005;85:7–15.
- [21] Velasco LF, Ania CO. Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons. *Adsorption* 2010;17:247–54.
- [22] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 2004;42:83–94.
- [23] Terzyk J. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J Colloid Interface Sci* 2003;268:301–29.
- [24] Nevskaja DM, 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* 2001;234:316–21.
- [25] Ross I, Barclay C, Vinquist MR. Phenols as antioxidants. In: Rappoport Z, editor. *The chemistry of phenols*. England: John Wiley & Sons; 2003. p. 839–909.
- [26] Foti M, Ruberto G. Kinetic solvent effects on phenolic antioxidants determined by spectrophotometric methods. *J Agric Food Chem* 2001;49:342–8.
- [27] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, Rodríguez S, García-Ochoa F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl Catal B: Environ* 2002;39:97–113.
- [28] Velasco LF, Parra JB, Ania CO. Role of activated carbon features on photodegradation of phenol. *Appl Surf Sci* 2010;256:5254–8.

- [29] Salaicesa M, Serrano B, Lasa HI. Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. *Chem Eng Sci* 2004;59:3–15.
- [30] Al-Ekabi H, Serpone N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO<sub>2</sub> supported on a glass matrix. *J Phys Chem* 1988;92:5726–31.
- [31] PrakashReddy V, SuryaPrakash GK. Electrophilic reactions of phenols. In: Rappoport Z, editor. *The chemistry of phenols*. England: John Wiley & Sons; 2003. p. 600–60.
- [32] Kutty TRN, Ahuja S. Retarding effect of surface hydroxylation on titanium(IV) oxide photocatalyst in the degradation of phenol. *Mat Res Bull* 1995;30:233–41.
- [33] Matos J, Garcia A, Poon PS. Environmental green chemistry applications of nanoporous carbons. *J Mater Sci* 2010;45:4934–44.
- [34] Makino K, Hagi A, Ide H, Murakami A, Nishi M. Mechanistic studies on the formation of aminoxyl radicals from 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide in Fenton systems. Characterization of key precursors giving rise to background ESR signals. *Can J Chem* 1992;70:2818–27.
- [35] Finkelstein E, Rose GM, Rauckman EJ, Paxton J. Spin trapping of superoxide. *J Mol Pharmacol* 1979;16:676–85.
- [36] Gray B, Carmichael AJ. Kinetics of superoxide scavenging by dismutase enzymes and manganese mimics determined by electron spin resonance. *Biochem J* 1992;281:795–802.
- [37] Hoorspoll WM. Photochemistry of phenols. In: Rappoport Z, editor. *The chemistry of phenols*. England: John Wiley & Sons; 2003. p. 839–909.
- [38] Schwarz PF, Turro NJ, Bossmann SH, Braun AM, Wahab A, Durr H. A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions. *J Phys Chem B* 1997;101:7127–34.
- [39] Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka M, Itaya A. Photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder. *Bull Chem Soc Jpn* 1985;58:2015–22.
- [40] Minero C, Bedini A, Maurino V. Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis. *Appl Catal B: Environ* 2012;128:135–43.
- [41] Windholz M, editor. *The Merck index: encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. New Jersey: Merck & Co., Inc.; 1983.



**ANEXO IV CONTRIBUCIONES  
A CONGRESOS**





A continuación, se recogen las diferentes participaciones realizadas en congresos nacionales e internacionales:

#### VOLÚMENES COLECTIVOS

- Carmona, R.J., Velasco, L.F., Ania, C.O., "Carbon Additives for an Enhanced Visible Light Activity of Bi/W/Ti-Based Semiconductors" Extended abstract ORT5 27, Carbon 2014, Isla Jeju (Corea del Sur), 29 Junio-04 Julio, 2 pag.
- Carmona, R.J., Murcia-López S, Navío, J.A., Hidalgo, M.C., Ania, C.O., "Photocatalytic performance of hybrid Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-carbon composites under UV and visible Light", Extended abstract nº 97, Carbon 2013, Rio de Janeiro (Brasil), 14-19 Julio, 4 pag.
- Velasco, L.F., Carmona, R.J., Matos, J., Ania, C.O., "Performance of activated carbons on consecutive photocatalytic cycles", Extended abstract nº 59, Carbon 2013, Rio de Janeiro (Brasil), 14-19 Julio, 4 pag.

#### CONFERENCIAS INVITADAS

- Velasco, L.F., Gomis-Berenguer, A., Carmona, R.J., Ania, C.O.\*, "Exploring the photochemical activity of nanoporous carbons for the degradation of toxic organic compounds", 1<sup>st</sup> Workshop on Water & Soil Clean-up from Mixed Contaminants, 2014, Kosice (Eslovaquia), 3 Octubre.
- Velasco, L.F., Carmona, R.J., Gomis-Berenguer, A., Ania, C.O.\*, "Photochemical activity of nanoporous carbons under UV and visible light", 3<sup>rd</sup> Int. Conference on Advanced Oxidation Processes 2014, Munnar, Kerala (India), 25-28 Septiembre.

#### COMUNICACIONES ORALES

- Carmona, R.J.\*, Andrade, M.A., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Ania, C.O., "Two step adsorption of caffeine from solution on activated carbons: influence of pH and ionic strength", 39 Reunión Ibérica de Adsorción (RIA 2014), Baeza (Jaén), 15-17 Septiembre.
- Carmona, R.J.\*, Velasco, L.F., Ania, C.O., "Carbon Additives for an Enhanced Visible Light Activity of Bi/W/Ti-Based Semiconductors" (ORT5-27), Carbon 2014, Isla Jeju (Corea del Sur), 29 Junio-04 Julio.

## CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

---

- Velasco, L.F., Carmona, R.J., Matos, J., Ania, C.O.\*, "Performance of activated carbons on consecutive photocatalytic cycles", Carbon 2013, Río de Janeiro (Brasil), 14-19 Julio.
- Carmona, R.J.\*, Guedez, A.A., Rua-Gomez, P.C., Puttmann, W., Ania, C.O., "Retención de fármacos presentes en aguas residuales urbanas en carbones activados", Workshop novas tendências em processos avançados de adsorção/ fotodegradação de contaminantes, 2012, Faculdade de Ciencias, Universidade de Lisboa (Portugal), 26 Noviembre.
- Velasco, L.F., Carmona, R.J., Ania, C.O.\*, "Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons: applications to the regeneration of the spent adsorbent", XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción (RIA), 2012, Sevilla (España), 12-14 Septiembre.
- Carmona, R.J.\*, Guedez, A.A., Rua-Gómez, P.C., Puttmann, W., Ania, C.O., "Adsorption of lidocaine and tramadol in activated carbons", XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción (RIA), 2012, Sevilla (España), 12-14 Septiembre.
- Velasco, L.F., Carmona, R.J., Ania, C.O.\*, "Exploring phenol interactions on carbon surfaces", Precarb-12, 2012, Budapest (Hungría), 15-16 Junio.

## COMUNICACIONES EN PANEL

- Gomis-Berenguer, A., Carmona, R.J., Andrade, M.A., Mestre, A.S., Ania, C.O., "Influencia del proceso de activación en la estructura porosa de geles de carbono", Reunión del Grupo Español del Carbón 2015, Alicante (España), 19-22 Octubre.
- Carmona, R.J., Velasco, L.F., Ania, C.O., "Influencia del material de carbono en la fotoactividad de catalizadores mixtos carbono/semiconductor", XII Reunión Del Grupo Español Del Carbón 2013, Madrid (España), 20-23 Octubre.
- Carmona, R.J., Murcia-López, S., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., Ania, C.O., "Application of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -carbon composites as visible-light photocatalysts", 5<sup>th</sup> International Conference on Carbon for Energy Storage/Conversion and Environment Protection (CESEP-13), 2013, Mülheim ad. Ruhr (Alemania), 23-26 Septiembre.
- Carmona, R.J., Andrade, M.A., Haro, M., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Ania, C.O., "Two-step Adsorption of Caffeine from solution on Activated Carbons", Fundamentals of Adsorption FOA-11, 2013, Baltimore (EEUU), 19-24 Mayo.
- Carmona, R.J., Murcia-López, S., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., Ania, C.O., "Photocatalytic performance of hybrid  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -carbon composites under UV and visible Light", Carbon 2013, Rio de Janeiro (Brasil), 14-19 Julio.





