

Material complementario

Anexo 1: Material docente

¿Qué significa el término “fotocatálisis”?

La fotocatalisis es el proceso por el que una reacción química (o un conjunto de ellas) se activa debido a la absorción de la luz por parte de un material semiconductor (conocido como “fotocatalizador”).

El dióxido de titanio, TiO₂, es el fotocatalizador más utilizado e investigado. ¿Cómo funciona un fotocatalizador?

Un fotocatalizador, como el TiO₂, es un material semiconductor, lo que significa que su estructura electrónica está compuesta por una banda de valencia (BV) totalmente ocupada con electrones y, en un nivel de energía superior, una banda de conducción (BC) libre de electrones. La diferencia de energía entre ambas bandas es la energía de banda prohibida o *band gap* (E_g , 3,2 eV para el TiO₂) del fotocatalizador. Cuando se irradia el semiconductor y la luz es absorbida por el material, se produce la separación del par electrón-hueco (e^-/h^+ , también conocidos como portadores de carga) si la energía de la luz ($h\nu$) es suficiente para superar el valor de E_g . En ese caso ($h\nu \geq E_g$), el electrón es promovido de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV (Ecuación (1)). El electrón puede reaccionar con el hueco y liberar energía en forma de calor (proceso conocido como recombinación, Ecuación (2)). Si no se produce dicha recombinación, los electrones y huecos pueden migrar a la superficie del semiconductor, donde ambas especies pueden reaccionar con las especies allí adsorbidas. Si el fotocatalizador está suspendido en una disolución acuosa, las especies adsorbidas son principalmente agua y oxígeno disuelto. De esta forma, los electrones permiten la reducción del oxígeno disuelto, dando lugar a la generación de aniones radicales superóxido, $O_2^{\bullet-}$ (Ecuación (3)); mientras que la oxidación de las moléculas de agua llevada a cabo por los huecos resulta en la formación de radicales hidroxilos, HO^\bullet (Ecuación 4). Estos radicales, conocidos como especies reactivas de oxígeno (ROS), junto con los h^+ , serían los principales responsables de la degradación fotocatalítica de los contaminantes presentes en la solución acuosa, principalmente a través de procesos de oxidación hasta la formación de compuestos inorgánicos, como H₂O o CO₂.



¿Cuáles son las principales ventajas e inconvenientes de soportar un fotocatalizador?

El TiO₂, al igual que muchos otros semiconductores, se caracteriza por una baja capacidad de adsorción debido al bajo desarrollo de la textura porosa del material. Además, suele

presentar una difícil recuperación del medio de reacción, debido al tamaño muy pequeño de las partículas (normalmente en el intervalo de los nanómetros). El soporte del fotocatalizador sobre carbones activados porosos, zeolitas o arcillas, pretende superar las limitaciones del TiO₂. Por lo tanto, las principales ventajas de soportar un fotocatalizador son el incremento de la capacidad de adsorción debido a la textura porosa más desarrollada del soporte, y una mejor recuperación del fotocatalizador debido al uso de partículas de mayor tamaño. Por el contrario, el uso de un soporte puede reducir la accesibilidad (interacción con la luz y las moléculas) del semiconductor (TiO₂), lo que puede afectar negativamente al rendimiento del fotocatalizador.

¿Puede considerarse un compuesto farmacéutico como contaminante del agua?

En los últimos años ha aumentado la detección de compuestos farmacéuticos en las corrientes de aguas residuales, probablemente como consecuencia de la mayor facilidad en el acceso y consumo de dichos compuestos (por ejemplo, compuestos analgésicos y antiinflamatorios) y de la eliminación incompleta de estos productos en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Estos compuestos suelen detectarse en concentraciones bajas (de ng·L⁻¹ a mg·L⁻¹), pero la acumulación en las masas de agua y su interacción con las primeras etapas de la cadena alimentaria (por ejemplo, con seres vivos acuáticos) ha demostrado un efecto biológico negativo. El estudio propuesto en este experimento de laboratorio sobre la degradación de un fármaco tiene también como objetivo aumentar la conciencia de los estudiantes sobre el posible mal uso de estos compuestos en la vida ordinaria y cómo su presencia en el agua representa una amenaza para el medio ambiente.

¿Cuáles son las principales técnicas utilizadas para caracterizar un fotocatalizador?

En el presente experimento de laboratorio, se utilizan dos técnicas para caracterizar los materiales sintetizados. En primer lugar, se utilizan patrones de difracción de rayos X (DRX) para verificar si la anatasa es la fase cristalina formada en el TiO₂ en comparación con los patrones de otros polimorfos como el rutilo y la brookita. Además, el grado de complejidad de la caracterización por DRX puede incrementarse animando a los estudiantes a determinar el tamaño medio del cristal a partir del pico de difracción más intenso observado utilizando la ecuación de Scherrer. En segundo lugar, se utiliza la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (UV-vis DRS) para caracterizar las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. Esta técnica permite determinar el intervalo de absorción de luz del material, así como una estimación del valor de E_g. Sin embargo, existen otras técnicas para realizar una descripción completa de las propiedades del fotocatalizador. Entre ellas, el análisis elemental puede determinar el contenido de carbono de la muestra y la fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WDXRF) permite cuantificar el contenido de TiO₂ en el fotocatalizador soportado. La textura porosa de la muestra puede determinarse mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, mientras que la morfología del fotocatalizador puede observarse mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El uso de algunas de estas técnicas adicionales para la caracterización de los fotocatalizadores sintetizados puede ser recomendable en aquellos casos en que estén disponibles en las instalaciones del laboratorio. No obstante, los resultados de la caracterización pueden ser proporcionados a los estudiantes para su interpretación cuando las técnicas no estén disponibles.

¿Cómo se puede comprobar el rendimiento de un fotocatalizador en la degradación de un contaminante en disolución acuosa?

El rendimiento fotocatalítico de los materiales preparados puede ser evaluado por medio de diferentes vías. En el presente experimento se propone una muy sencilla, midiendo la concentración del contaminante a través de la absorción UV-vis ($\lambda = 246 \text{ nm}$) a partir de una alícuota tomada del medio de reacción. Además de la rapidez, esta metodología permite comprobar directamente la disminución de la concentración del fármaco con el tiempo. Se puede utilizar un procedimiento más preciso, como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), que también puede ser útil para detectar otros compuestos formados durante el proceso de oxidación del contaminante principal.

Además de la medición de la concentración, se pueden seguir otros parámetros para determinar el alcance del rendimiento fotocatalítico. Por ejemplo, la determinación del Carbono Orgánico Total (COT) permite verificar el grado de mineralización del contaminante, es decir, la conversión total del compuesto de partida en CO₂ inorgánico. Otro ejemplo es la cuantificación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), como forma indirecta para la determinación de la cantidad de compuestos oxidables. Sin embargo, el procedimiento para medir la DQO requiere el uso de reactivos como el dicromato de potasio y el ácido sulfúrico, lo que aumenta el riesgo para los estudiantes.

¿Por qué es necesario evaluar la facilidad de recuperación de un fotocatalizador?

En bibliografía se pueden encontrar un gran número de trabajos relativos a mejorar propiedades que permitan aumentar el rendimiento de un fotocatalizador en la conversión de un determinado contaminante, mientras que los estudios que tratan la evaluación de la recuperación de un fotocatalizador son bastante más reducidos. Asumiendo que la etapa final en el desarrollo de un fotocatalizador es su utilización en el tratamiento de aguas residuales reales (a escala industrial), verificar la facilidad de recuperación del material (así como el rendimiento o la reutilización) parece ser un factor importante que considerar para su potencial aplicación. Por lo tanto, aquí se propone un procedimiento de laboratorio sencillo y de bajo coste para introducir a los estudiantes en la comprobación de la recuperación del fotocatalizador mediante un proceso de decantación.

Cronograma del experimento

El experimento de laboratorio está diseñado para poderse llevar a cabo en cuatro sesiones (de 5 h cada una, ver Tabla S1), que permite realizarlo a lo largo de una semana del semestre. Una quinta sesión corresponde a las actividades de presentación de resultados.

Sesión	Breve descripción de las tareas a realizar	Duración estimada (h)
1	Explicación del experimento y de las medidas de seguridad necesarias (~1.0 h). Mezcla de la lignina con FeCl ₃ ·6H ₂ O (~0.5 h). Calcinación de la mezcla en atmósfera inerte usando un horno tubular horizontal de acero inoxidable (~3.5 h, incluyendo rampa de calentamiento y temperatura constante). Enfriamiento durante la noche.	5.0

TABLA S1. Cronograma propuesto para las sesiones del experimento (incluye duración estimada de cada sesión).

2	Etapas de lavado del carbón activo (~1.5 h, incluyendo preparación, lavado y secado). Síntesis de los fotocatalizadores (~3.5 h, incluyendo preparación y síntesis). Enfriamiento durante la noche.	5.0
3	Etapas de lavado de los fotocatalizadores (~3.5 h, incluyendo centrifugación, lavado y secado). Caracterización de las muestras (~1.5 h, considerando ambas técnicas).	5.0
4	Conversión fotocatalítica del contaminante (incluyendo montaje, adsorción y reacción). El ensayo de decantación en el espectrofotómetro UV-vis puede realizarse durante la última 1 h del tiempo de reacción, dado el menor número de alícuotas necesarias en este periodo.	5.0
Final	Presentación en formato póster científico y debate de los resultados.	2.0
Duración total estimada (4 sesiones + sesión final)		22.0

Las tareas previas deberían ser realizadas entre los diferentes grupos de estudiantes en el laboratorio (se considera que 3 estudiantes por grupo son adecuados para alcanzar los objetivos de las diferentes tareas).

Datos complementarios

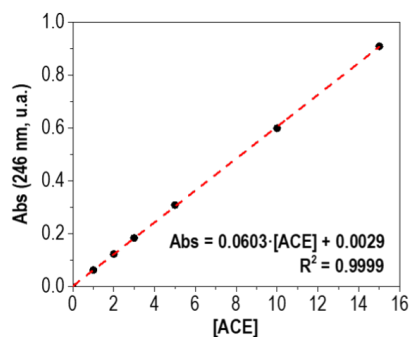


FIGURA S1. Recta de calibrado convencional del ACE (medida con $\lambda = 246$ nm).

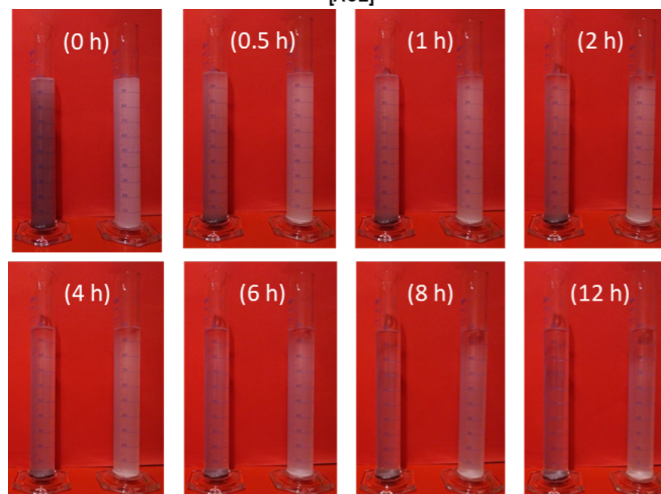


FIGURA S2. Imágenes a diferentes tiempos del ensayo de decantación para las muestras TiO₂/CA (izquierda) y TiO₂ (derecha).

Anexo 2: Material del estudiante

Introducción

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología que ha recibido un creciente interés en los últimos años para la eliminación de contaminantes tanto en fase gaseosa como acuosa. El término “catálisis” puede definirse como el incremento de la velocidad de una reacción, mientras que “foto” significa que el proceso se inicia tras la irradiación y absorción de luz en un material (normalmente un semiconductor, que recibe el nombre de fotocatalizador). Todos los fotocatalizadores (como materiales semiconductores) presentan una banda de valencia (BV) totalmente ocupada con electrones y una banda de conducción (BC) libre de estos, siendo la energía de banda prohibida o *band gap* (E_g) el nombre que recibe la diferencia energética entre ambas bandas en el fotocatalizador. Además, la fotocatalisis se considera un proceso avanzado de oxidación (PAO), ya que la conversión de los contaminantes se realiza mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés, por ejemplo, radicales hidroxilos, HO• o aniones radicales superóxido, O₂^{•-}), que se caracterizan por presentar un alto poder oxidante. En el caso de la fotocatalisis, los siguientes pasos (mostrados en las ecuaciones (1)-(4) y esquematizados en la Figura S3) se producen entre la irradiación del fotocatalizador y la generación de las ROS (todos estos pasos ocurren en una escala de tiempo de 10⁻¹⁵ a 10⁻¹² s) (Belver et al., 2019, 2020; Carp et al., 2004):

- Cuando la energía absorbida por el material es superior a su band gap ($h\nu \geq E_g$), un electrón (e⁻) es promovido desde la BV a la BC, dejando un hueco (h⁺) en la BV:



- Si el electrón reacciona de nuevo con el hueco generado, estos se recombinan y la energía se disipa en forma de calor:



- En cambio, si los electrones migran a la superficie del semiconductor, al igual que los huecos, ambas especies pueden reaccionar con las especies adsorbidas. En el caso de una disolución acuosa, el fotocatalizador está disperso y las especies adsorbidas son principalmente agua y oxígeno disuelto. Por lo tanto, los electrones permiten la reducción del oxígeno disuelto, lo que da lugar a la generación de O₂^{•-}:



- Simultáneamente, los huecos fotogenerados pueden oxidar las moléculas de agua, dando lugar a la formación de HO•:



- Por lo tanto, las ROS, junto con los huecos, están disponibles para interactuar y degradar los contaminantes en la solución acuosa, principalmente a través de procesos de oxidación. Finalmente, los productos de oxidación son compuestos inorgánicos, como H₂O o CO₂.

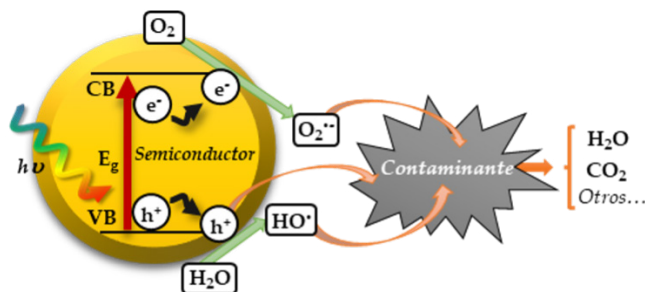


FIGURA S3.
Representación esquemática del proceso de irradiación de un fotocatalizador en disolución acuosa y posterior generación de las especies reactivas de oxígeno.

Actualmente se está investigando el uso de la fotocatálisis para la degradación de compuestos comunes en nuestra vida cotidiana —como los productos farmacéuticos— en solución acuosa, ya que estos compuestos no pueden ser eliminados completamente en las estaciones convencionales de tratamiento de aguas residuales y su acumulación puede causar efectos negativos en el metabolismo de los seres vivos acuáticos (Dulio et al., 2018; Rizzo et al., 2019; Yang et al., 2017). Por lo tanto, el tratamiento de estas corrientes de agua mediante fotocatálisis puede considerarse un enfoque adecuado para revertir dicho problema. Además, el uso de luz solar como fuente de irradiación de bajo coste y renovable puede representar una importante ventaja para esta tecnología. En la fotocatálisis se ha investigado una amplia gama de semiconductores, entre los que destacan los óxidos metálicos (como ZnO), los sulfuros metálicos (como CdS) o los compuestos ternarios (como Bi₂WO₆). Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más utilizado hasta ahora, principalmente por su reducido coste de producción y sus propiedades químicas y físicas bien definidas. Por el contrario, los principales inconvenientes de este material son una baja absorción de la luz visible (comprendida entre el intervalo de longitudes de onda (λ) de 400-750 nm, aproximadamente el 43% del espectro solar), como consecuencia del valor relativamente alto del band gap, E_g de 3,2 eV (correspondiente a una λ de 387 nm), una baja capacidad de adsorción del contaminante y una difícil recuperación del medio de reacción. El uso de sólidos porosos (como el carbón activo, CA) empleado como soporte del TiO₂ puede mejorar la adsorción del contaminante y mejorar la recuperación del fotocatalizador por medio del incremento en la velocidad de decantación (Dong et al., 2015; Peñas-Garzón et al., 2019; Srikanth et al., 2017). En este sentido, tanto el rendimiento fotocatalítico como la facilidad de recuperación del material deben ser considerados conjuntamente para la potencial aplicación de cualquier fotocatalizador en el tratamiento de aguas residuales contaminadas.

Objetivos del experimento

El presente experimento de laboratorio tiene los siguientes objetivos específicos:

- a) Preparación del carbón activo, utilizando lignina como fuente de carbono.
- b) Síntesis de los fotocatalizadores mediante ruta solvotermal.
- c) Caracterización de las propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores.

- d) Degradación fotocatalítica de un producto farmacéutico objetivo (acetaminofeno) bajo luz solar simulada.
- e) Ensayo de decantación de los fotocatalizadores.

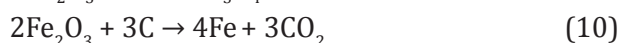
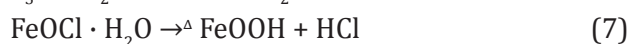
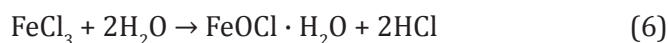
Se espera desarrollar los objetivos anteriores a lo largo de 4 sesiones de laboratorio.

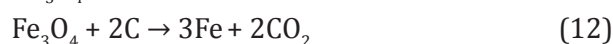
Síntesis de los fotocatalizadores

Activación química del soporte carbonoso

Los carbones activos se definen como materiales carbonosos con una textura porosa bien desarrollada (es decir, el material se caracteriza por la presencia de microporos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y/o macroporos (> 50 nm) en su estructura). Los procedimientos para la preparación de este tipo de material pueden dividirse en dos grupos principales, como se describe a continuación. Una metodología es la activación física, compuesta por dos pasos: en primer lugar, la pirólisis o carbonización en atmósfera inerte; y, en segundo lugar, la gasificación del sólido utilizando H₂O (vapor), O₂ o CO₂; ambos procesos realizándose a altas temperaturas (350-900 °C). La segunda metodología es la activación química. Consiste en una primera impregnación del material carbonoso con un agente activante (normalmente H₃PO₄, ZnCl₂, KOH o incluso FeCl₃ en los últimos años), y un posterior tratamiento térmico de la mezcla en atmósfera inerte a altas temperaturas (400-1000 °C) (Bedia et al., 2020; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Este proceso incluye como tercer paso el lavado del carbón activado para eliminar el resto del agente activante y liberar la textura porosa del carbón activo.

En el laboratorio, la preparación del carbón activo utilizado como soporte del fotocatalizador se realizará mediante la activación química de la lignina utilizando FeCl₃. El uso de la lignina (el segundo biopolímero natural más abundante después de la celulosa), como precursor carbonoso es una forma eficaz de revalorización de este material, que además es un importante subproducto de la industria del papel y la pasta de celulosa. La preparación del carbón activo en el laboratorio comienza con la mezcla en un mortero de 0,5 g de lignina con FeCl₃ utilizando una proporción en masa de 1:3 (lignina: FeCl₃). La mezcla de ambos sólidos da como resultado un polvo amarillo-marrón (Figura S4a). Posteriormente, la mezcla (colocada en un crisol) se somete a un tratamiento térmico (800 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento previa de 10 °C·min⁻¹) en atmósfera inerte (N₂, 150 cm³ TPE·min⁻¹), utilizando un horno tubular horizontal de acero inoxidable (Figura S4b). Después, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Durante la activación química con FeCl₃, se promueve el desarrollo de poros mediante las siguientes reacciones (ecuaciones (6)-(12)) entre el agente activante y el sólido carbonoso a altas temperaturas (Xu et al., 2020):



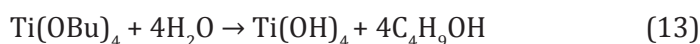


Por último, la interacción de los compuestos derivados del Fe con el carbono da lugar a la formación de poros (como consecuencia de la eliminación de átomos de C por un conjunto de procesos que incluyen la deshidratación, descarbonilación, apertura de anillos, ciclización y reorganización de la estructura).

Tras el tratamiento térmico, se obtiene un sólido negro (Figura S4c) y se lava con 100 mL de HCl 0,1 M durante 30 minutos para eliminar los productos restantes de la sal de hierro. A continuación, la muestra se filtra (utilizando un embudo Büchner) y se lava con agua desionizada varias veces hasta alcanzar el pH neutro del agua de filtrado residual. Finalmente, el carbón activo se seca a 105 °C durante 60 min, se almacena en un vial de vidrio y se etiqueta como CA.

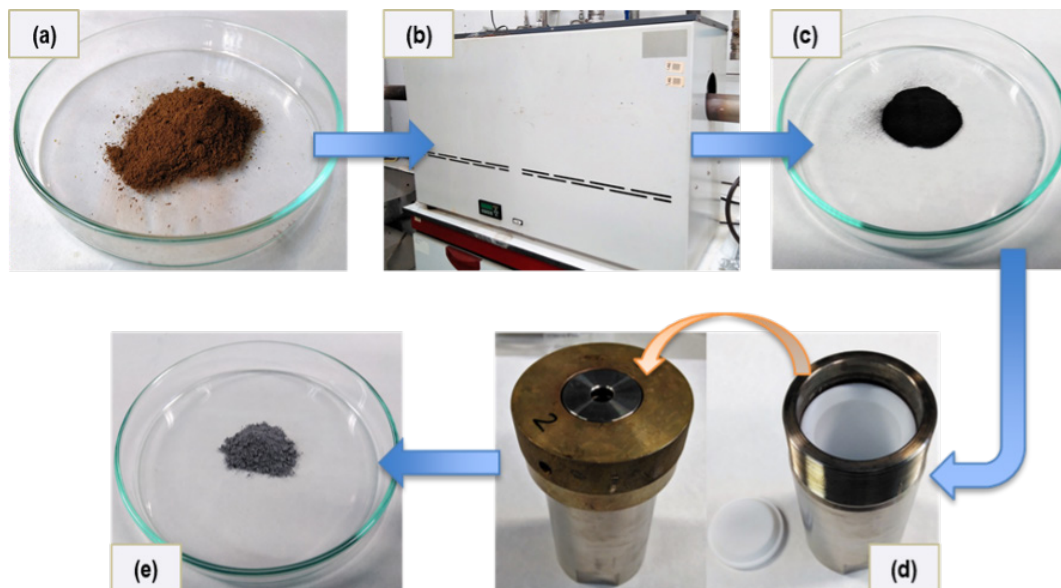
• Síntesis solvotermal de los fotocatalizadores

La síntesis de los fotocatalizadores se puede abordar desde múltiples metodologías (incluyendo sol-gel, hidro o solvotermal, asistida por microondas, o mediante deposición química de vapor; entre otras) (Awfa et al., 2018; Peñas-Garzón et al., 2020; Rey et al., 2012). En el procedimiento solvotermal, caracterizado por temperaturas suaves y presión autógena, se utiliza un disolvente orgánico para disolver el precursor de dióxido de titanio (normalmente alcóxidos de titanio, como el butóxido de titanio (Ti(OBu)₄, en el presente experimento). Como se muestra en la ecuación (13), la adición de agua a la solución promueve la hidrólisis de los alcóxidos y la formación de hidróxidos de titanio (Ti(OH)₄). Estos hidróxidos se deshidratan y condensan posteriormente dando lugar a la formación del TiO₂ (Ecuación (14), seguida de los procesos de nucleación y crecimiento de partículas (Hirai et al., 1993; Kumar y Rao, 2014; Tian et al., 2006):



La presencia de un soporte sólido suspendido en la disolución del precursor del TiO₂ antes de la síntesis solvotermal permite la condensación y formación del TiO₂ sobre la superficie del soporte, obteniendo así un fotocatalizador soportado. Con este objetivo, la síntesis solvotermal del fotocatalizador se realiza como se describe a continuación. Se requieren tres preparaciones: i) CA suspendido en etanol (EtOH) bajo agitación continua (para una relación de masa TiO₂:AC de 4:1, 58 mg del CA en 45 mL de EtOH); ii) Ti(OBu)₄ (1 mL) se diluye en EtOH (15 mL) y posteriormente se añade a la suspensión anterior; y iii) agua desionizada (3 mL) en EtOH (15 mL), se añade gota a gota a la suspensión. La mezcla se agita durante 5 min y se coloca en un reactor autoclave de acero inoxidable-teflón de 125 mL (Figura S4d). La síntesis solvotermal se realiza en una estufa a 160 °C durante 3 h. En una siguiente sesión, se obtiene un sólido gris (Figura S4e) que se recupera por centrifugación (10 min a 5300 rpm) y se lava una vez con EtOH y cuatro veces con agua desionizada para eliminar los restos de precursores. Finalmente, el fotocatalizador se seca a 105 °C durante 60 minutos, se almacena y se etiqueta como TiO₂/CA. También se puede sintetizar una muestra de TiO₂ sin soportar en ausencia de carbón activo con el objetivo de comparar ambos tipos de fotocatalizadores.

FIGURA S4. (a) Polvo amarillento-marrón obtenido después de la mezcla de lignina y FeCl₃, (b) horno tubular horizontal de acero inoxidable, (c) carbón activo obtenido después del tratamiento térmico en el horno, (d) autoclave de acero inoxidable con interior de teflón y (e) fotocatalizador TiO₂/CA después de la síntesis solvotermal y las etapas de lavado.



• Técnicas de caracterización

La caracterización es una etapa importante en el desarrollo de un material porque permite establecer relaciones entre las propiedades inherentes del material y su comportamiento o rendimiento. En el presente experimento de laboratorio, se utilizan dos técnicas para determinar la estructura cristalográfica y las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. En este sentido, las fases cristalinas pueden determinarse mediante los patrones de difracción de rayos X (DRX) registrados con un difractómetro Bruker D8 (fuente de radiación Cu-K α , $\lambda = 0,154 \text{ nm}$; intervalo 2θ de 15 a 70° , $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$). En el caso del TiO₂, pueden formarse tres fases cristalinas diferentes (polimorfos), denominadas anatasa, rutilo y brookita (en la Figura S5 se muestran los patrones de DRX típicos de estas fases). Algunas propiedades, como la estabilidad termodinámica o el valor del band gap difieren de una fase a otra, lo que puede afectar al rendimiento fotocatalítico, destacando así la importancia de la determinación de la fase cristalina desarrollada en el fotocatalizador (Gateshki et al., 2007; Zhang et al., 2014). Además, las propiedades ópticas, como el band gap o el intervalo de longitudes de onda de absorción de luz del material pueden determinarse mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-vis), utilizando un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 (intervalo de 250 - 800 nm , utilizando BaSO₄ como referencia) (Figura S6a). Para la estimación del band gap, se registra la reflectancia de la muestra y se representa gráficamente frente a la longitud de onda. La extrapolación de la región lineal a la línea de fondo da el punto de corte para la estimación del band gap (Figura S6b) de acuerdo con la ecuación de Planck: $E = h \cdot c / l$ (siendo h la constante de Planck; c , la velocidad de la luz; y l , la longitud de onda estimada).

FIGURA S5. Picos de difracción de rayos X de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272), rutilo (JCPDS 21-1276) y brookita (JCPDS 29-1360). La altura de cada pico de difracción es relativa con respecto al pico de mayor intensidad de cada fase cristalina individual.

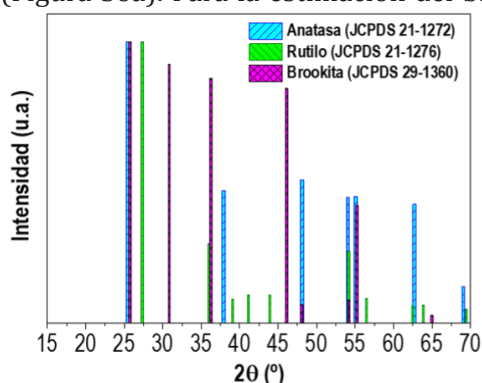
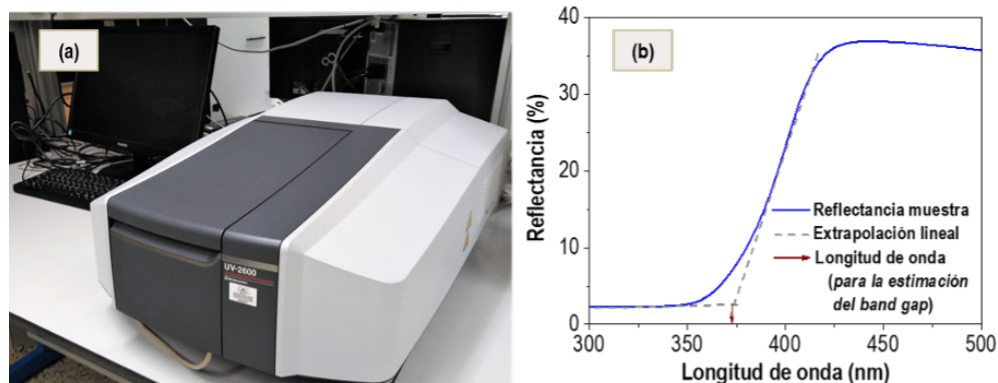


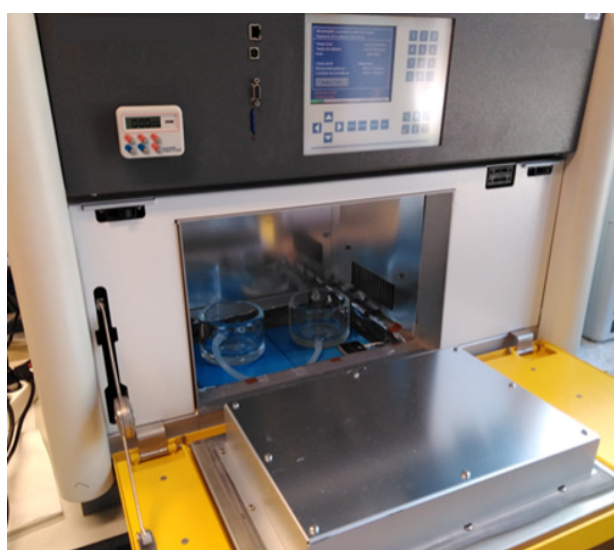
FIGURA S6. (a) Espectrofotómetro Shimadzu 2600 UV-vis y (b) determinación de la longitud de onda para la estimación del band gap.



Evaluación del fotocatalizador

Como se ha mencionado en la Introducción, la aplicación potencial de un fotocatalizador para el tratamiento de aguas residuales contaminadas debe considerar tanto el rendimiento fotocatalítico como la facilidad de recuperación del material. Una forma de ilustrar el rendimiento de un fotocatalizador bajo luz solar puede ser la eliminación de un contaminante de interés, como un producto farmacéutico. En este experimento, el acetaminofeno (ACE, distribuido comercialmente como paracetamol) es el contaminante objetivo para probar la actividad de los fotocatalizadores bajo luz solar simulada. El experimento se evalúa utilizando 150 mL de una solución de ACE en agua destilada en un reactor de vidrio Pyrex cubierto. El reactor se coloca dentro de un simulador solar Suntest XLS+ (que incluye una lámpara de xenón con un filtro “Daylight” ($\lambda > 290$ nm, $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) (Figura S7). La concentración inicial del fármaco es de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la dosis de fotocatalizador es de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Durante todo el experimento, la solución se mantiene bajo agitación constante. El sistema fotocatalizador-disolución se mantiene en oscuridad durante los primeros 60 minutos para permitir la adsorción del contaminante en el fotocatalizador TiO₂/CA (por el contrario, y dado que no se espera una adsorción significativa en el TiO₂ sin soportar, la concentración inicial de contaminante es de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para este fotocatalizador). Tras este periodo de adsorción, se enciende la lámpara del simulador y comienza la irradiación de la suspensión (siendo este punto $t = 0$ h). El experimento fotocatalítico se realiza durante 4 h, tomando alícuotas de 2 mL de la solución en diferentes momentos. Estas alícuotas se filtran con filtros de jeringa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 m y se colocan en una cubeta de cuarzo. Para cuantificar la concentración de ACE, se mide la absorción de luz de este compuesto a $\lambda = 246$ nm en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2600 (agua desionizada como blanco). Por lo tanto, se debe preparar previamente una curva de calibración del contaminante (dentro del intervalo de concentración de $0\text{-}15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

FIGURA S7. Reactor fotocatalítico en el interior del simulador solar.



Además de lo anterior, la evaluación del fotocatalizador se completa con un ensayo de decantación. Para ello se colocan en una cubeta de cuarzo 2 mL de una suspensión 1 g·L⁻¹ del fotocatalizador. La absorbancia se mide de forma continua durante 1 h en un espectrofotómetro Shimadzu 2600 UV-vis (utilizando agua desionizada como muestra de control) a $\lambda = 600$ nm (de forma que la extinción de luz a esa longitud de onda se produzca por la dispersión causada por las partículas). Además, el ensayo de decantación puede también realizarse registrando el perfil de sedimentación, para lo cual se sitúan 100 mL de la suspensión de fotocatalizador en una probeta graduada.

Resultados y discusión

Tras la evaluación de la síntesis, caracterización y rendimiento de los fotocatalizadores, cada estudiante deberá presentar un informe final de laboratorio. Este informe (de alrededor de diez páginas de extensión) debe incluir las siguientes categorías: introducción, sección experimental, resultados y discusión, conclusiones y referencias. En el informe deben resolverse las siguientes cuestiones:

- En cuanto a la comparación entre los patrones de DRX de los fotocatalizadores sintetizados y los picos de difracción típicos de los polimorfos de TiO₂, ¿cuál es la fase o fases cristalinas formadas en los fotocatalizadores?
- Según la literatura sugerida, ¿qué fase cristalina puede resultar más eficiente para una aplicación fotocatalítica?
- La presencia del CA en el fotocatalizador TiO₂/CA, ¿tiene algún efecto notable en el patrón de DRX comparado con el del TiO₂ sin soportar?
- En cuanto a los espectros de absorción de ambos fotocatalizadores, ¿tiene alguna influencia la presencia del CA? ¿Qué fotocatalizador tiene una mayor absorción en el intervalo visible y por qué?
- Estimar el valor del band gap de ambos fotocatalizadores y establecer la posible desviación según el valor reportado del TiO₂.
- Compare la concentración del contaminante en la solución antes y después de la etapa de adsorción, ¿cuáles son las principales conclusiones que pueden extraerse de este período de adsorción?
- ¿Qué fotocatalizador elimina el contaminante en menos tiempo? ¿Cuál puede ser la explicación de ambos comportamientos fotocatalíticos? (Nota importante: la concentración de contaminante debe ser similar para ambas suspensiones de fotocatalizadores antes de iniciar la irradiación).
- Compare ahora el perfil de absorbancia relativa para ambos fotocatalizadores en el ensayo de sedimentación, ¿qué material se separa más fácilmente del medio de reacción y por qué?
- Por último, indique las principales ventajas e inconvenientes del uso de un fotocatalizador soportado para la eliminación de un producto farmacéutico según los resultados obtenidos en este experimento de laboratorio.

Referencias

- Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M., Johnson, M. S. y Yoshimura, C. (2018). Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. *Water Research*, 142, 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.036>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2020). Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. *C — Journal of Carbon Research*, 6(2), 21–46. <https://doi.org/10.3390/c6020021>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M. y Rodríguez, J. J. (2019). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. En S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu y D. A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Belver, C., Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Muelas-Ramos, V., Gómez-Avilés, A. y Rodríguez, J. J. (2020). Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants under visible or solar light. En O. Sacco y V. Vaiano (Eds.), *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants* (pp. 41–98). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818334-2.00003-1>
- Carp, O., Huisman, C. L. y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2004.08.001>
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X. y He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, 79, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K. y Koschorreck, J. (2018). Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 5–18. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>
- Gateshki, M., Yin, S., Ren, Y. y Petkov, V. (2007). Titania polymorphs by soft chemistry: Is there a common structural pattern? *Chemistry of Materials*, 19(10), 2512–2518. <https://doi.org/10.1021/cm0630587>
- Hirai, T., Sato, H. y Komasaawa, I. (1993). Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Ultrafine Particles in Reverse Micelles by Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(12), 3014–3019. <https://doi.org/10.1021/ie00024a009>
- Kumar, S. G. y Rao, K. S. R. K. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: From precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, 6(20), 11574–11632. <https://doi.org/10.1039/c4nr01657b>

- Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Bedia, J., Rodríguez, J. J. y Belver, C. (2019). Effect of activating agent on the properties of TiO₂/activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, 12, 378–404. <https://doi.org/10.3390/ma12030378>
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Belver, C., Rodríguez, J. J. y Bedia, J. (2020). Degradation pathways of emerging contaminants using TiO₂-activated carbon heterostructures in aqueous solution under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal*, 392, 124867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124867>
- Rey, A., Quiñones, D. H., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J. y Plucinski, P. K. (2012). Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.005>
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A. R., Mascolo, G., McArdell, C. S., Schaar, H., Silva, A. M. T. y Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment*, 655, 986–1008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>
- Srikanth, B., Goutham, R., Badri Narayan, R., Ramprasath, A., Gopinath, K. P. y Sankaranarayanan, A. R. (2017). Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*, 200, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>
- Tian, B., Chen, F., Zhang, J. y Anpo, M. (2006). Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.023>
- Xu, Z., Zhou, Y., Sun, Z., Zhang, D., Huang, Y., Gu, S. y Chen, W. (2020). Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl₃ during the synthesis of magnetic activated carbon. *Chemosphere*, 241, 125120. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125120>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E. y Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. y Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>