

Projecte de Fi de Carrera  
**Enginyer de Materials**

**Preparación de recubrimientos microestructurados de  $\text{TiO}_2$   
por proyección térmica para su utilización como  
fotoánodos. Tratamiento fotoelectrocatalítico de agua  
contaminada con un colorante azoico.**

**Autor:** Sergi Garcia Segura

**Director:** Sergi Dosta Parras



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



## Resumen

Se ha sintetizado por proyección térmica un recubrimiento microestructurado de TiO<sub>2</sub> sobre un sustrato metálico conductor (acero) con el fin de utilizarlo para eliminar un contaminante orgánico tóxico y recalcitrante en aguas (el colorante azoico Naranja Ácido 7).

Se ha realizado una caracterización estructural para elucidar las fases de TiO<sub>2</sub> del polvo utilizado en la síntesis del depósito y en el recubrimiento obtenido mediante XRD. También se obtuvieron micrografías de SEM para visualizar la superficie obtenida. La caracterización del depósito de TiO<sub>2</sub> se completó con la determinación de porosidad, microrugosidad, microdureza y la fuerza de adhesión. Con ello se comprobó la estabilidad mecánica del sistema para su uso en fotoelectrocatalisis. Se estudió la posible aplicabilidad del recubrimiento realizado en el tratamiento fotoelectrocatalítico de un agua contaminada con Naranja Ácido 7, producto no degradable por tratamientos físico-químicos y biológicos convencionales. Se realizaron los experimentos bajo luz solar considerando variables como la densidad de corriente aplicada, el pH de las disoluciones y la concentración del colorante azoico. Se evaluó la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico mediante la eliminación del color y del carbón orgánico total de la disolución. Se identificaron los intermedios de oxidación y se siguió la cinética de degradación del compuesto por cromatografía de HPLC.

Tras el estudio completo se logró la obtención de un fotoánodo con excelentes propiedades tanto mecánicas como de estabilidad al paso de corrientes anódica. Gracias al fotoánodo de TiO<sub>2</sub> se consiguió decolorar completamente la solución de Naranja Ácido 7 mediante las condiciones optimizadas del tratamiento de fotoelectrocatalisis solar.





## Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. GLOSARIO</b>	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
2.1. Objetivo del proyecto	8
2.2. Motivación	8
<b>3. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>9</b>
3.1. Los colorantes azoicos	9
3.2. La fotocatalisis y la electrofotocatalisis	9
3.3. Proyección térmica por plasma	12
<b>4. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
4.1. Productos químicos	13
4.2. Preparación de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> sobre acero inoxidable por Proyección Térmica	13
4.3. Sistemas fotocatalíticos, electroquímicos fotoelectroquímicos	13
4.4. Instrumentos y procedimientos analíticos	15
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>19</b>
5.1. Caracterización del recubrimiento de TiO <sub>2</sub>	19
5.2. Eliminación de color de disoluciones de NA7 por SFC, AO-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y SFEC	22
5.3. Efecto del pH en la decoloración de NA7 por SFEC	24
5.4. Influencia de la concentración inicial de colorante en la decoloración mediante SFEC	26
5.5. Efecto de la densidad de corriente anódica en la decoloración y en la cinética de degradación del NA7 por el proceso SFEC	28
5.6. Mineralización del NA7. Identificación y evolución de intermedios: ácidos carboxílicos y especies iónicas inorgánicas generadas	30
<b>IMPACTO AMBIENTAL</b>	<b>33</b>
<b>ANÁLISIS ECONÓMICO</b>	<b>35</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>37</b>



**AGRADECIMIENTOS** \_\_\_\_\_ **39**

**BIBLIOGRAFIA** \_\_\_\_\_ **41**



## 1. Glosario

AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidación anódica con electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

APS – *Atmospheric plasma spray*

AOPs – Métodos de oxidación avanzada

EAOPS- Métodos electroquímicos de oxidación avanzada

SFC – Fotocatálisis solar

FC – Fotocatálisis

Janod – Densidad de corriente anódica

NA7 – Naranja ácido 7

FEC – Fotoelectrocatalisis

SFEC – Fotoelectrocatalisis solar

•OH – Radical hidróxilo

e<sup>-</sup><sub>bc</sub> – Electrón de la banda de conducción

h<sup>+</sup><sub>bv</sub> – Hueco banda de valencia

O<sub>2</sub><sup>-•</sup> – Radical superóxido

HO<sub>2</sub><sup>•</sup> – Radical hidropéroxilo

ROS - Especies reactivas de oxígeno

PTFE – Politetrafluoroetileno

SEM – Microscopía electrónica de barrido

EDS – Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

XRD – Difractometría de rayos X

TOC – Carbono orgánico total



TN – Nitrógeno total

HPLC – Cromatografía de líquidos de alta eficacia

SCE – Electrodo estándar de calomelanos

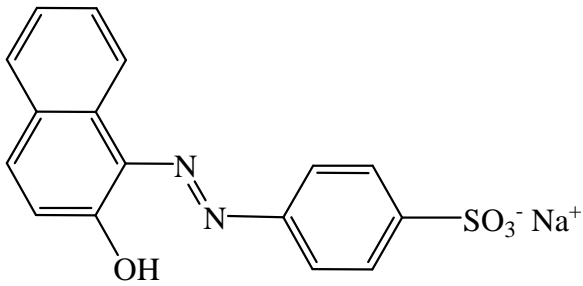




## 2. Introducción

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de un novedoso fotoánodo de TiO<sub>2</sub> realizando un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sobre un sustrato de acero inoxidable mediante la tecnología de *atmospheric plasma spray* (APS) [1-3]. Este método de síntesis ha permitido la obtención de un fotoánodo que presenta unas excelentes propiedades mecánicas y una larga durabilidad sometido al paso de densidades de corriente anódicas ( $j_{anod}$ ) relativamente altas mayores a las reportadas para los otros métodos de obtención de fotoánodos. La habilidad oxidante del fotoánodo para la eliminación de colorantes ha sido evaluada en un reactor fotoelectroquímico sometido a radiación solar para estudiar la decoloración y la degradación del colorante Naranja Ácido 7 (NA7 o Orange II, su fórmula y características se presentan en la Tabla 1) como compuesto modelo representativo, ya que no es biodegradable y se utiliza comúnmente en la industria textil. La degradación de NA7 por fotocátalisis (FC) [2] y fotocátalisis solar (SFC) [3] con suspensiones de TiO<sub>2</sub>, así como fotoelectrocátalisis (FEC) aplicando luz UVA a depósitos de TiO<sub>2</sub> sobre un sustrato conductor transparente [4] ya han sido reportados en la literatura científica.

Tabla 1. Estructura y características del Naranja Ácido 7.

Nombre <i>Colour Index</i>	Nombre químico	Fórmula	Número <i>Colour Index</i>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ / nm	M/ g mol <sup>-1</sup>
Naranja Ácido 7 (NA7)	4-[(2E)-2-(2-oxonaftalen-1-iliden)hidrazinil]bencenosulfonato de sodio	NaC <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	15510	484	350,32
Estructura					



## 2.1. Objetivo del proyecto

El objetivo principal del proyecto es la obtención de un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  que presente una gran estabilidad al paso de corriente anódica, estabilidad mecánica y que sea capaz de decolorar y degradar de forma eficiente un colorante azoico modelo. El objetivo secundario primordial es la evaluación del tratamiento fotoelectrocatalítico solar para su aplicación real a la decoloración de efluentes industriales de la industria de la tinción.

## 2.2. Motivación

El desarrollo de este proyecto se engloba dentro de una colaboración entre los grupos de investigación de la Universitat de Barcelona: el Centro de Proyección Térmica (CPT) de la y el Laboratorio de Electroquímica de Materiales y Medio Ambiente de (LEMMA).

En esta colaboración se aúnan esfuerzos y conocimientos de forma transversal para solucionar un problema medioambiental como es la contaminación producida por los colorantes azoicos (contaminantes recalcitrantes) utilizando técnicas fotoelectroquímicas utilizando materiales nuevos obtenidos por proyección térmica.



### 3. Estado del arte

En este capítulo se presentan aquellos aspectos teóricos que se consideran necesarios para la correcta comprensión de los resultados alcanzados en esta investigación.

#### 3.1. Los colorantes azoicos

Los colorantes azoicos representan el 70% de la producción anual sobre los millones de toneladas de colorantes sintetizados anualmente, puesto que son ampliamente utilizados en las industrias textil y alimentaria. Los colorantes azoicos se caracterizan por contener uno o más enlaces azoicos (-N=N-) como grupo cromóforo principal, que además une estructuras aromáticas con diferentes grupos funcionales como -OH o -SO<sub>3</sub>H [7,8]. El proceso de tinción en la industria textil produce grandes volúmenes de efluentes de deshecho con altos contenidos en colorantes, que son directamente descargados en ríos. Los colorantes azoicos son muy estables en medio acuoso y persistentes en condiciones ambientales debido a su alta estabilidad a la fotodescomposición y alta resistencia a la biodegradación en condiciones aeróbicas [9]. Por lo cual, son difícilmente eliminados en plantas de tratamiento convencionales. La contaminación que generan estos contaminantes es perjudicial no solo por los problemas estéticos que causan alarma social, sino debido al riesgo potencial para la salud y el medio por la toxicidad, la carcinogénesis y las propiedades mutagénicas de los colorantes azoicos y sus intermedios de degradación [10-12].

Para evitar los problemas medioambientales y los efectos perniciosos en los ecosistemas se han aplicado tratamientos fisicoquímicos como la coagulación [13], la adsorción [14] o la filtración por membranas selectivas [15], así como biotratamientos [16], para decolorar las aguas de tinción de forma no muy eficiente. Los métodos de oxidación avanzada (AOPs) han demostrado ser los más rápidos y as tecnologías más prometedoras, siendo capaces de decolorar completamente las aguas tratadas [7,8,17].

#### 3.2. La fotocatalisis y la electrofotocatalisis

Los AOPs son métodos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos y electroquímicos basados en la generación *in situ* del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). El radical  $\cdot\text{OH}$  es un agente fuertemente oxidante y no selectivo que ha demostrado ser muy eficiente en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas [8,18-20].



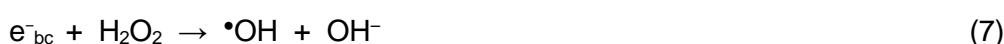
La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  (FC) es un AOP que ha sido ampliamente estudiado durante las últimas décadas y aplicado en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas, incluyendo diferentes tipos de colorantes [8,21-31]. La FC con  $\text{TiO}_2$  se basa en la irradiación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (principalmente en fase anatasa) con radiación UV. La radiación UV presenta la energía suficiente ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) para promover la transición de un electrón de la capa de valencia llena del semiconductor  $\text{TiO}_2$  a la banda de conducción vacía ( $e^-_{bc}$ ) que presenta un *band gap* de 2.3 eV. La transición genera una vacante cargada o un hueco ( $h^+_{bv}$ ), tal y como se plantea en la ecuación (1) [8,24,25]:



Los compuestos orgánicos pueden ser reducidos por el electrón u oxidados por el hueco, así como también pueden ser oxidados por el  $\bullet\text{OH}$  generado en la superficie del  $\text{TiO}_2$  a partir de las reacciones (2) y (3) entre el hueco y el agua adsorbida.



Adicionalmente, las especies reactivas de oxígeno (ROS) que son oxidantes más débiles como el ión superóxido radical ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), el radical hidropéroxilo ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ), así como más radical  $\bullet\text{OH}$  se pueden generar a partir del electrón mediante las siguientes reacciones planteadas [8,25]:



Cuando se utiliza la radiación solar como fuente de energía gratuita y renovable, el procedimiento se conoce como FC solar (SFC) [23,29,31]. La mayor pérdida de eficiencia tanto en FC como SFC se debe a la recombinación de los electrones promocionados a la banda de conducción con los huecos (9) o los radicales  $\bullet\text{OH}$  adsorbidos (10) [8,18]:



Cuando se trabaja con nanopartículas en suspensión se requiere de un costoso post-tratamiento, bien para eliminar estas nanopartículas de la disolución o para recuperarlas para su reutilización. Una alternativa que elimina la necesidad del post-tratamiento es recurrir a la fotocatalisis heterogénea, inmovilizando los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> sobre una superficie sólida mediante diferentes metodologías usualmente por sol-gel, tratamiento térmico, electrodeposición o anodizado de metales. Cuando se trabaja con el fotocatalizador en estas condiciones, el proceso recibe el nombre de FC heterogénea. El principal inconveniente de la FC heterogénea está asociado con el problema de la recombinación que se ve incrementada por la gran pérdida de área específica disponible para la fotorreacción (1) y además se incrementa la recombinación de electrones y huecos (9) que consumen las especies oxidantes que se empleaban en la destrucción de contaminantes [28].

Pese a lo expuesto, la eficiencia puede ser mejorada considerablemente cuando el depósito de TiO<sub>2</sub> se realiza sobre un sustrato conductor y se emplea como fotoánodo en un sistema foto-electroquímico dando lugar al método conocido como fotoelectrocatalisis (FEC) bajo irradiación UV o solar FEC (SFEC) [8,32-42]. Este AOPs electroquímico (EAOPs) consiste en la aplicación de un potencial anódico constante o una baja densidad de corriente anódica constante ( $j_{\text{anod}}$ ) mientras de forma simultanea se irradia el fotoánodo con radiación UV. La aplicación del potencial o la densidad de corriente anódica permiten extraer los electrones fotoinducidos mediante un circuito eléctrico externo. La extracción de los electrones inhibe las reacciones (4)-(10) favoreciendo consecuentemente la producción de huecos (1) y de  $\cdot\text{OH}$  heterogéneo (2-3), que son consecuentemente producidos en una mayor cantidad. En FEC y SFEC otras formas cristalinas del TiO<sub>2</sub>, como el rutilo, presentan también una fotoactividad comparable con la de la anatasa (si bien continua siendo ligeramente inferior) [32,34,41].

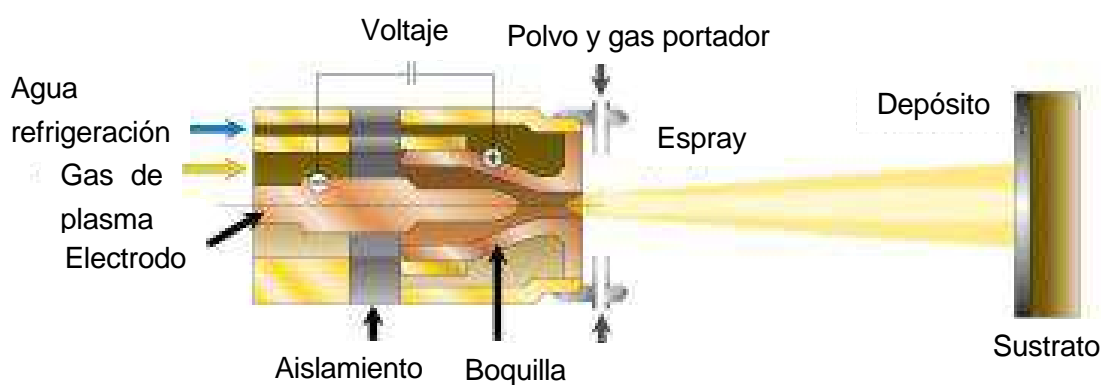
El sistema SFEC requiere consecuentemente un contraelectrodo que actúe de cátodo. Debido a que el enlace azo es susceptible a procesos de reducción [8] cuando se utilizan determinados materiales catódicos, se ha seleccionado un cátodo de difusión de aire de carbón-politetrafluoroetileno (PTFE) con el que se genera principal y eficientemente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (11) a partir del O<sub>2</sub> inyectado [43-46] y consecuentemente otros posibles procesos de reducción se ven inhibidos o son despreciables frente a la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cabe destacar que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es incapaz de oxidar ni siquiera parcialmente los colorantes azoicos o sus intermedios.



### 3.3. Proyección térmica por plasma

La APS es una técnica de proyección térmica que consiste en generar elevadas temperaturas en un arco eléctrico permitiendo la proyección de polvos de materiales de alta temperatura de fusión sobre un sustrato para obtener un recubrimiento del mismo [1,2].

Los polvos se calientan, mezclan y homogeneizan en el alimentador del proyector térmico en la zona caliente del plasma. Los polvos parcialmente fundidos son acelerados hacia el sustrato sobre el que quedan adheridos produciendo un recubrimiento capa por capa [3] tal y como se indica en la Figura 1.



**Figura 1.** Esquema del funcionamiento de la proyección térmica APS.



## 4. Materiales y método experimental

### 4.1. Productos químicos

El colorante azoico NA7 se compró a Acros Organics y se utilizó tal cual fue recibido. Los ácidos ftálico, tartárico, succínico, oxámico y acético utilizados fueron de grado analítico de Panreac y Avocado. El sulfato de sodio anhidro utilizado como electrolito soporte fue de grado analítico de Fluka. Las disoluciones sintéticas se prepararon con agua ultra-pura obtenida del sistema Millipore Milli-Q con una resistividad > 18 MΩ cm a 25 °C y el pH se ajustó con ácido sulfúrico y/o hidróxido de sodio Merck de grado analítico. Los disolventes orgánicos y otros productos químicos utilizados fueron de grado analítico o HPLC de Merck y Sigma-Aldrich.

### 4.2. Preparación de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable por Proyección Térmica

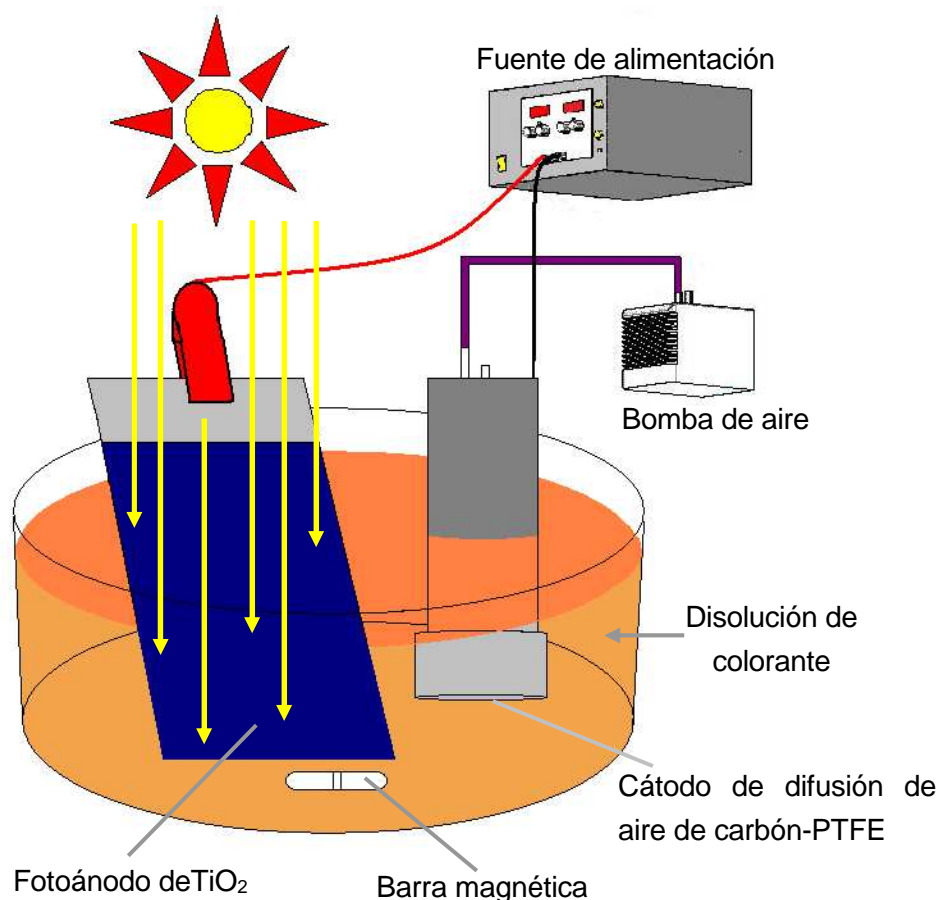
Los polvos de TiO<sub>2</sub> los suministró Sulzer Metco y se utilizaron como materia prima para la obtención del recubrimiento sobre acero inoxidable por APS utilizando una antorcha de plasma F4 en el sistema A-3000S Sultzer Metco. Se utilizó como sustrato una placa de acero inoxidable 316L (50 mm x 30 mm x 5 mm), que se desgrasó previamente con acetona y posteriormente granalló con corundum blanco a 5,6 bar y 45° utilizando una distancia de granallado de 250 mm. El sustrato granallado presentaba una rugosidad (Ra) media de 5 μm. Los parámetros de APS para la obtención del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> se fijaron entre los siguientes intervalos: Flujo del plasma de argón (20-40 L min<sup>-1</sup>), flujo del plasma de hidrógeno (10-15 L min<sup>-1</sup>), corriente aplicada (550-650 A), distancia de spray (80-160 mm), velocidad de alimentación (10-30 g min<sup>-1</sup>).

### 4.3. Sistemas fotocatalíticos, electroquímicos fotoelectroquímicos

En la Figura 2 se ilustra un esquema del montaje utilizado para el tratamiento SFEC de disoluciones de 100 mL de NA7. El reactor fotoelectroquímico consistió en una celda monocompartimentada, abierta y cilíndrica con una doble camisa por la que circulaba agua para mantener la disolución a una temperatura constante de 35 °C utilizando un termostato HAAKE DC 10 de Thermo Electron Corporation. Se seleccionó esta temperatura porqué



permite un control de temperatura óptima con evaporación insignificante durante el tratamiento.



**Figura 2.** Esquema del montaje experimental usado para la degradación de 100 mL de disoluciones de Naranja Ácido 7 (NA7) por solar fotoelectrocatalisis (SFEC) termostaticada a 35 °C. El reactor fotoelectroquímico contenía el fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por APS de 5  $\text{cm}^2$  de área electroactiva. El cátodo de difusión de aire de 3  $\text{cm}^2$  de área electrogeneraba continuamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la reducción de  $\text{O}_2$ .

El fotoánodo que se utilizó fue el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sintetizado con una área de exposición de 5  $\text{cm}^2$ , mientras el cátodo fue un electrodo de difusión de aire de carbón-PTFE de 3  $\text{cm}^2$  de aire. La tela de carbón la suministró E-TEK y se montó tal y como se describe en la referencia [47]. El cátodo fue alimentado con aire mediante una bomba circulando un caudal de aire de 300  $\text{mL min}^{-1}$  para electrogenerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la reacción (11). La separación entre electrodos era de 1 cm. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo a una  $j_{\text{ánodo}}$  constante suministrada por un potenciostato-galvanostato Amel 2053. El mismo sistema se utilizó en los experimentos de oxidación anódica (AO- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la oscuridad y en los de SFC sin paso de corriente. Todos los experimentos se realizaron





bajo agitación con un núcleo magnético a 800 rpm con el fin de asegurar la homogenización de la disolución y el transporte de los reactivos desde/hasta el electrodo de TiO<sub>2</sub> o el fotocatalizador.

Previamente a los ensayos electroquímicos, el electrodo de difusión de aire fue activado por polarización en 0,05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizando el mismo reactor y un ánodo de Pt de 3 cm<sup>2</sup> aplicando una  $j_{\text{anod}} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 60 min.

En los experimentos de SFC y SFEC, el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> se posicionó inclinado 41° desde la superficie de la disolución para coleccionar mejor la radiación directa del sol coincidiendo con la latitud del laboratorio en Barcelona (latitud: 41° 21'N, longitud: 2° 10'E). Los ensayos solares se realizaron durante 300 min como máximo, en días despejados y soleados durante el verano de 2011, con una intensidad de radiación UV (300-400 nm) comprendida entre 30.3 y 31.2 W m<sup>-2</sup>, determinada con un radiómetro Kipp & Zonen CUV 5.

Todas las disoluciones de trabajo contenían como electrolito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M. La mejor condición para la decoloración de NA7 en SFEC se halló estudiando la influencia del pH entre 3,0 y 11,0, la concentración de colorante de 5,0 hasta 45,0 mg L<sup>-1</sup> y la  $j_{\text{anod}}$  de 0 hasta 2.0 mA cm<sup>-2</sup>.

#### 4.4. Instrumentos y procedimientos analíticos

La distribución de tamaño de partícula del polvo de TiO<sub>2</sub> fue determinado por dispersión de láser con un equipo Beckman Coulter LS. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del polvo y el depósito se obtuvieron utilizando un Jeol 5510, acoplado con un espectrómetro de análisis de fases de dispersión de energía (EDS) de Röntec. Un análisis más detallado de las fases cristalinas del depósito y del polvo de TiO<sub>2</sub> se realizaron mediante difracción de rayos-X (XRD) utilizando un equipo Siemens D500 tipo Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  con radiación Cu K $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda(\alpha_1) = 0.154060 \text{ nm}$  y  $\lambda(\alpha_2) = 0.154443 \text{ nm}$ ) a 40 kV y 30 mA de corriente. La proporción entre las diferentes fases cristalinas se calculó a partir de la Intensidad de Referencia Proporcional (RIR) por el método de Chung [45] con el software X'pert HighScore Plus. La porosidad del depósito se determinó con un analizador de imagen Matros Inspector. La microrugosidad fue caracterizada con un analizador de superficies Mitutoyo SurfTest 301 y la adhesión del recubrimiento al sustrato fue medida con un equipo Servois MCH-102ME según la norma estándar ASTM C633. La microdureza del corte transversal se determinó mediante el test de indentación Vickers con 300 g de carga según la norma estándar UNE 7-423/2 con un equipo Matsuzawa MXT- $\alpha$ . Las



indentaciones se realizaron utilizando simultáneamente un microscopio óptico Leica DMI 5000M para aumentar la precisión de la indentación.

El pH de las disoluciones de NA7 se midió con un pH-metro Crison GLP 22. Antes de los análisis, las alícuotas fueron filtradas con filtros Whatman de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$ . La decoloración de las disoluciones sometidas a SFC, AO y SFEC se monitorearon por la pérdida de absorbancia ( $A$ ) en la longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ) del NA7 (ver tabla 1), a partir del registro del espectro de absorbancia con un espectrofotómetro Shimadzu 1800 UV-vis spectrophotometer a 35 °C. El porcentaje de eliminación de color o la eficiencia de decoloración fue calculado a partir de la siguiente ecuación [45,46]:

$$\% \text{ Eliminación de Color} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde  $A_0$  y  $A$  son respectivamente la absorbancia al tiempo inicial y al tiempo  $t$  para la  $\lambda_{\text{max}}$  del colorante.

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acumulada se determinó por la absorción a  $\lambda = 409 \text{ nm}$  [48] de su complejo coloreado con  $\text{Ti(IV)}$  utilizando el mismo espectrofotómetro antes mencionado. La mineralización de la disolución de colorante azoico se evaluó por el descenso de su Carbono Orgánico Total (TOC) medido con un analizador de TOC Shimadzu VCSN. Valores reproducibles de TOC con una precisión de  $\pm 1\%$  se obtuvieron inyectando alícuotas de 50  $\mu\text{L}$  en el analizador. El nitrógeno total (TN) se cuantificó con una unidad Shimadzu TNM-1 acoplada al mismo analizador de TOC.

El descenso de la concentración de NA7 en SFEC se siguió por cromatografía de fase reversa utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (HPLC) Waters 600 LC equipado con una columna Spherisorb ODS2 5  $\mu\text{m}$  (150 mm x 4,6 mm) a 35°C acoplado a un detector de fotodiodos Waters 996 seleccionando la  $\lambda_{\text{max}}$  del colorante. Los ácidos carboxílicos generados durante el tratamiento fueron detectados por HPLC de exclusión iónica utilizando el mismo cromatógrafo equipado con una columna Bio-Rad Aminex HPX 87H (300 mm x 7,8 mm) a 35 °C y detector fijado a  $\lambda = 210 \text{ nm}$ . Para estos análisis, se inyectaron alícuotas de 20  $\mu\text{L}$  en el HPLC. Las fases móviles utilizadas fueron 30:70 (v/v) acetonitrilo/agua con 2.4 mM *n*-butilamina a 0,6 mL  $\text{min}^{-1}$  para la fase reversa y 4,0 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,6 mL  $\text{min}^{-1}$  para exclusión iónica. Los iones inorgánicos generados durante el proceso fueron cuantificados por HPLC iónico Shimadzu 10 Avp acoplado con un detector



de conductividad Shimadzu CDD 10 Avp. La concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> generado se determinó con una columna catiónica Shodex IC YK-421 (125 mm × 4,6 mm) a 40°C utilizando como fase móvil una disolución de ácido tartárico 5,0 mM, ácido dipicolínico 1,0 mM, ácido bórico 24,2 mM y éter corona 1,5 mM con un flujo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. El contenido en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se determinó con una columna aniónica Shim-Pack IC-A1S (100 mm × 4,6 mm) utilizando como fase móvil una disolución de tris(hidroximetil)aminometano 2,4 mM y ácido ftálico 2,5 mM a pH 4,0 y flujo 1,5 mL min<sup>-1</sup>.

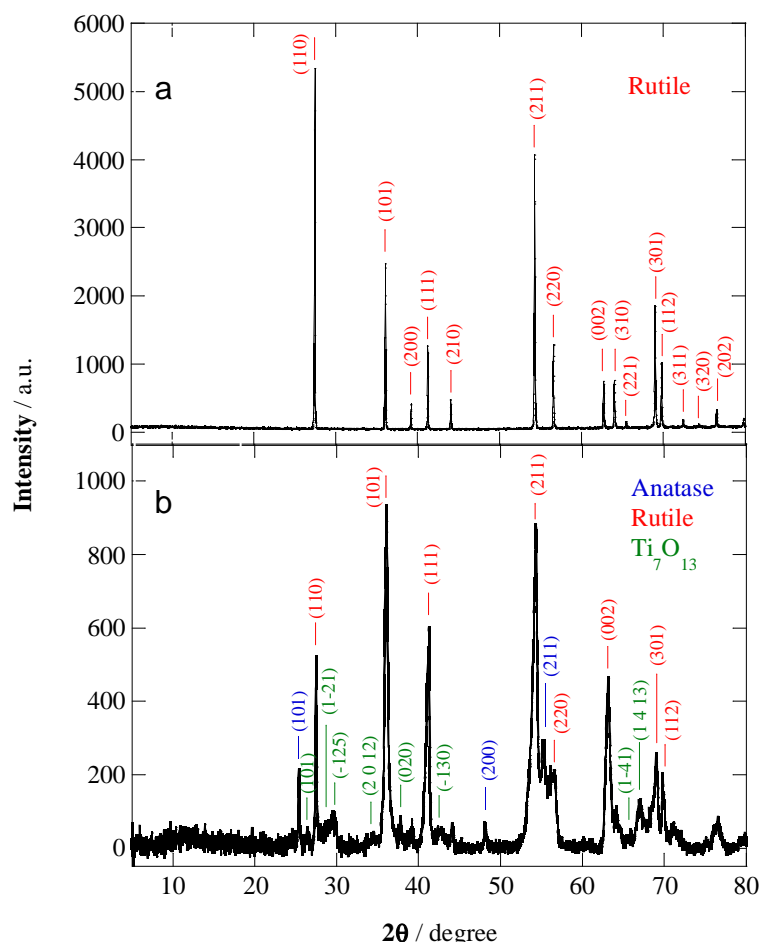




## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Caracterización del recubrimiento de $\text{TiO}_2$

Las Figuras 3 y 4 muestran los difractogramas de rayos X y las imágenes de SEM obtenidas tanto para el polvo de  $\text{TiO}_2$  como el del recubrimiento realizado. Tal y como se puede ver en la Figura 3a, el polvo utilizado para la obtención del recubrimiento presentaba exclusivamente la fase cristalina rutilo [49]. La Figura 4a muestra la superficie libre del polvo que exhibió una morfología de bloques irregulares compuestos solamente por micropartículas de  $\text{TiO}_2$ , composición que fue corroborada por análisis de EDS. La distribución de tamaños de partícula del polvo determinado por dispersión láser definió un intervalo de entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ , con un tamaño de partícula medio de 32  $\mu\text{m}$ .

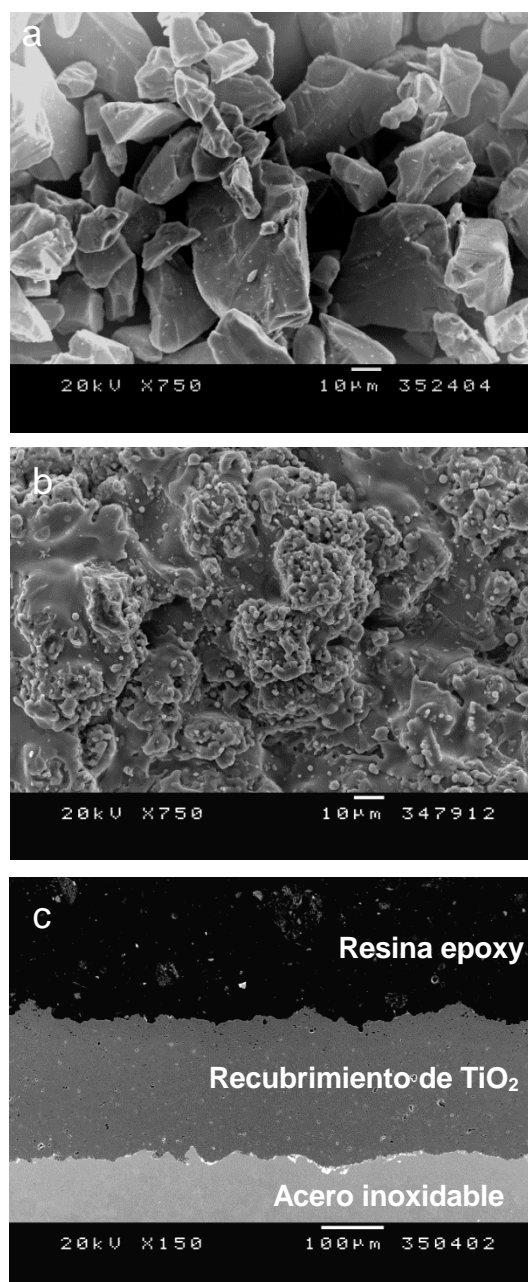


**Figura 3.** Difractogramas de rayos-X (a) de los micropolvos de  $\text{TiO}_2$  compuestos 100 % de rutilo y (b) del fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  obtenido por APS compuesto por 29 % rutilo, 9 % anatasa y 62 % por óxidos no estequiométricos de  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$ . Los planos cristalográficos correspondientes a los planos de cada fase aparecen indicados.



Por otro lado en lo que se refiere al recubrimiento obtenido, en los patrones XRD de la Figura 3b se pueden observar los planos cristalográficos asociados al rutilo [49], la anatasa [50], así como señales asociadas a óxidos no estequiométricos  $Ti_7O_{13}$  [51]. Por lo que se evidencia no solo una evolución del rutilo inicial a anatasa bajo las condiciones de deposición por APS, sino también un ensanchamiento de picos debido a la formación de una nueva fase de óxido no estequiométrico y una reducción del tamaño de grano. Los análisis cristalográficos de las fases revelaron que la composición final de las fases en el recubrimiento eran 29 % rutilo, 9% anatasa y 62 %  $Ti_7O_{13}$ . Así mismo, las imágenes de SEM que se muestran en la Figura 4b de la superficie libre del recubrimiento también confirman la fusión de las micropartículas durante la proyección térmica. El excelente depósito obtenido por esta técnica puede ser corroborado en la Figura 4c donde se muestra una imagen de la sección de microestructura homogénea y grosor  $211 \pm 21 \mu\text{m}$ . El recubrimiento presentaba una porosidad del  $4,0 \pm 1.7\%$ , con una microrrugosidad de  $8,1 \pm 1,5 \mu\text{m}$ . La adhesión del recubrimiento de  $39.8 \pm 3.8 \text{ MPa}$  y su microdureza Vickers  $842 \pm 28$  demuestran la obtención de un recubrimiento muy superior mecánicamente a los obtenidos usualmente para estas aplicaciones por métodos sol-gel y otros; además de una gran estabilidad tras el paso de corriente. Cabe destacar que tras el uso de estos recubrimientos como foto-ánodos para SPEC usando el sistema de la Figura 2 no se observaron cambios en sus características hasta  $j_{\text{anod}} = 2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ , donde el potencial alcanzado fue de 1,75 V vs electrodo estándar de calomelanos (SCE). Por lo que todos los experimentos se realizaron de forma comparativa utilizando el mismo depósito de  $TiO_2$  sin sobrepasar  $j_{\text{anod}} = 2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ .





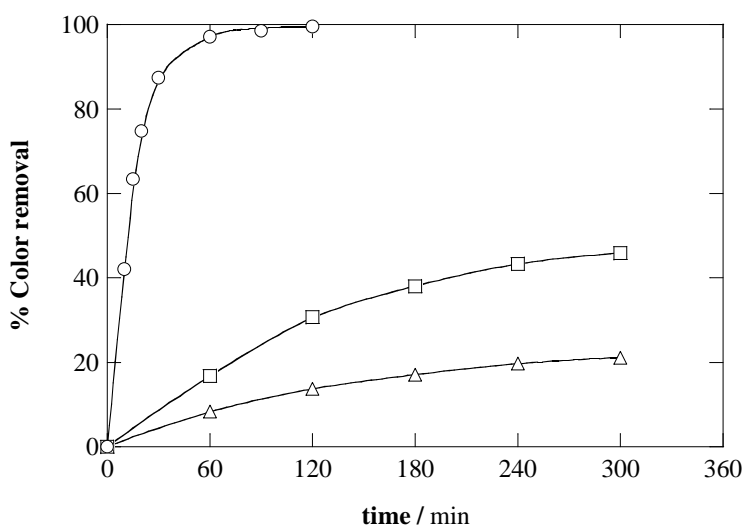
**Figura 4.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM): (a) micrografía de superficie libre de los micropolvos de  $\text{TiO}_2$ , (b) micrografía de superficie libre del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  microparticulado preparado por APS y (c) la sección transversal del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato de acero inoxidable.



## 5.2. Eliminación de color de disoluciones de NA7 por SFC, AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y SFEC

La diferente habilidad oxidativa de los métodos SFC, AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and SFEC puede ser clarificada a partir de la comparación de las correspondiente eficiencias de decoloración de las disoluciones de AO7 tratadas. La Figura 5 ilustra la eliminación de color obtenida tras aplicar los diferentes procesos al tratamiento de disoluciones de 15 mg L<sup>-1</sup> NA7 en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7.0 utilizando el depósito de TiO<sub>2</sub> obtenido por APS. En los tratamientos por AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y SFEC, se aplicó una  $j_{\text{anod}} = 1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  (potencial anódico de 1.35 V vs SCE). Durante estos tratamientos, el pH de la disolución se mantuvo prácticamente invariable.

Tal y como se puede observar en la Figura 5, la menor decoloración tiene lugar para la SFC, donde tan solo se obtiene una eliminación de color del 21% tras 300 min de exposición del fotocatalizador a la luz solar. La baja efectividad de este método puede estar relacionada con la rápida reacción de recombinación de los huecos fotogenerados y los electrones promovidos a la banda de conducción mediante la reacción (9), siendo simultáneamente inhibida la reacción de los huecos con el agua para generar  $\cdot\text{OH}$  por la reacción (2). Consecuentemente, se ve inhibida la generación de los principales oxidantes de la materia orgánica a pH neutro, los huecos y los radicales  $\cdot\text{OH}$  [23,25].



**Figura 5.** Variación del porcentaje de eliminación de color con el tiempo de tratamiento de 100 mL de disolución de 15 mg L<sup>-1</sup> NA7 en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7,0 y 35 °C. ( $\Delta$ ) Fotocatálisis solar (SFC) con el recubrimiento de TiO<sub>2</sub>, ( $\square$ ) oxidación anódica con electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizando una celda TiO<sub>2</sub>/electrodo de difusión de aire con densidad de corriente anódica ( $j_{\text{anod}}$ ) aplicada de 1,0 mA cm<sup>-2</sup> en la oscuridad y ( $\circ$ ) fotoelectrocatalisis solar (SFEC) bajo las mismas condiciones experimentales pero con irradiación de luz solar.





La Figura 5 muestra como sin irradiación UV en la oscuridad el tratamiento de AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolora más rápidamente la disolución de colorante azoico alcanzando el 46 % de eliminación de color tras 300 min de circulación de corriente. La destrucción de NA7 por este método está relacionada con la electrogeneración de radicales •OH fisisorbidos sobre la superficie anódica de como TiO<sub>2</sub> intermedio de la oxidación de agua a O<sub>2</sub> según la reacción (13) [8,52]:



La lenta decoloración por AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede ser debida a la baja producción del reactivo radical •OH en los ánodos de TiO<sub>2</sub> según la reacción (13), la cual es independiente del pH [52].

En contraste, también en la Figura 5 se evidencia la rápida decoloración de la disolución de NA7 por SFEC, con la complete eliminación de color tras 120 min. Este comportamiento indica que la aplicación de corriente anódica favorece la separación del par hueco-electrón fotogenerados por la reacción (1) en el fotoánodo de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación solar, eliminando la participación de la reacción de recombinación (9) y consecuentemente enaltecendo la generación de mayores cantidades de •OH por la reacción (2) que destruyen al NA7 y sus intermedios [41]. Además, los resultados mostrados en la Figura 5 confirman que el proceso SFEC es sinérgico, pero no acumulativo de los procesos individuales, porque cuando se alcanza la complete decoloración de la disolución tras 120 min en SFEC, la suma de las decoloraciones de los procesos SFC y AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tan solo corresponde a un 45 % de eliminación de color.

Debido a que se acumula y forma en el cátodo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de la reacción (11) durante los tratamientos de AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y SFEC, se realizó un experimento en blanco para evaluar el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El experimento consistió en añadir una concentración 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una disolución de 100 mL de NA7 de 15 mg L<sup>-1</sup> AO7 en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7.0. Tras esta experiencia se constató que no se producía decoloración apreciable de la disolución tras 60 minutos de exposición a la radiación solar, corroborándose que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no es capaz de oxidar al colorante azoico.

Pese a que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tiene efecto de per se en el la degradación del contaminante; tras 180 min de tratamiento SFEC a  $j_{\text{anod}} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , se cuantificó la acumulación de 1.66 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un valor apreciablemente menor a la concentración de 2,76 mM esperada asumiendo un 100 % de eficiencia de corriente en la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la reacción (11). Esta menor acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede estar relacionada con la reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con los huecos fotogenerados según la reacción (7) y más probablemente con su oxidación



directa a  $O_2$  en el fotoánodo de  $TiO_2$  generando el oxidante  $HO_2^{\bullet}$  [8], más débil que el radical  $^{\bullet}OH$ , según la reacción (14).



Presumiblemente la reacción (14) también puede tener lugar en el proceso AO- $H_2O_2$ , pero la baja decoloración obtenida por este proceso (ver Figura 5) sugiere una baja participación del radical  $HO_2^{\bullet}$  en la eliminación del colorante.

Los resultados anteriores evidencian que el proceso SFEC utilizando el fotoánodo sintetizado por APS es muy efectivo en la decoloración de disoluciones de NA7. Por lo que la influencia de diferentes variables de control como son el pH, la concentración de colorante y la  $j_{anod}$  aplicada en este EAOP se han estudiado para clarificar las mejores condiciones experimentales para alcanzar la decoloración, tal y como se discute a continuación en las siguientes secciones.

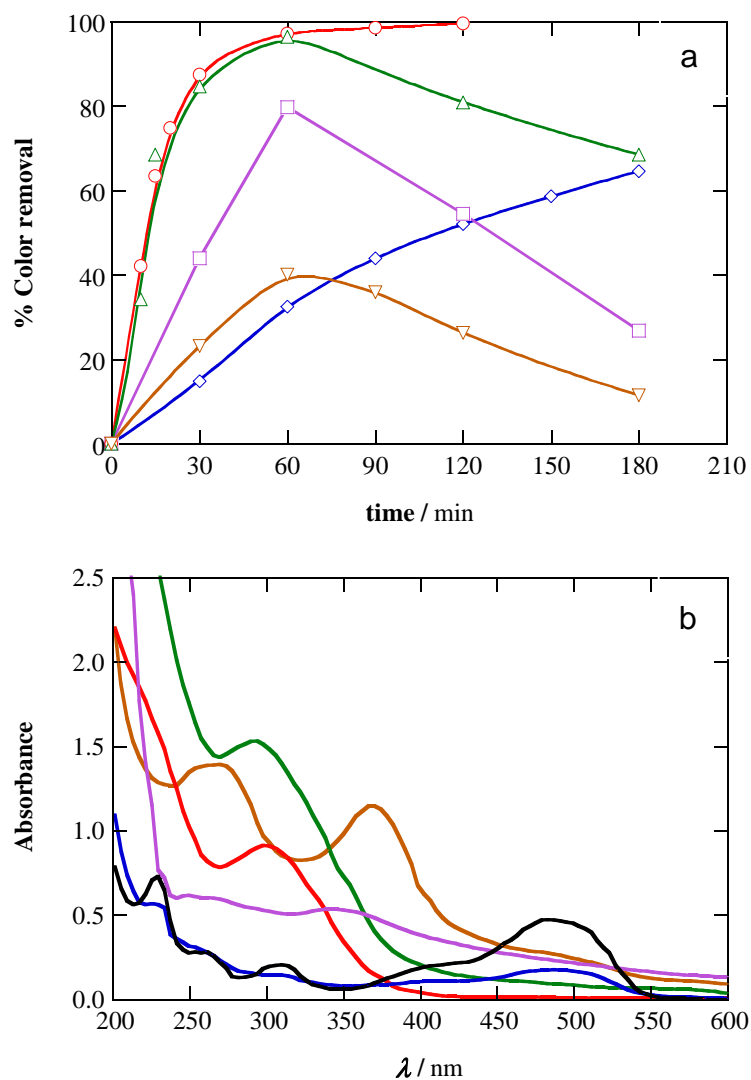
### 5.3. Efecto del pH en la decoloración de NA7 por SFEC

La eliminación de color respecto el tiempo de electrolisis para el tratamiento de disoluciones de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  AO7 en el rango de pH 3,0-11,0 por SPEC a  $j_{anod} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 180 min de tratamiento como máximo se muestra en la Figura 6a. En estos ensayos, no se produjo un cambio significativo de pH durante el tratamiento. Tal y como se observa, la completa decoloración es solo alcanzable tras 120 min de electrolisis a pH neutro 7,0, siendo este el pH óptimo y aconsejable para el tratamiento. Una velocidad de decoloración similar a la de pH 7,0 se observó durante los primeros 60 min de tratamiento a pH 9,0, donde se alcanzó el 96% de decoloración, pero la prolongación del tratamiento favorece el aumento de la absorbancia a  $\lambda = 484 \text{ nm}$  decreciendo la eliminación de color hasta el 68% a 180 min. Un comportamiento similar, con una eliminación de color máxima de 80 % y 40% a 60 min, se halló para los pH 5,0 y 11,0, respectivamente. Un comportamiento diferente se observó en el tratamiento a pH 3,0 (ver Figura 6a), donde la disolución es progresivamente decolorada, pero solo alcanzándose el 65 % de eliminación de color tras 180 min.

El complejo efecto del pH que se muestra en la Figura 6a es difícilmente justificable a partir del cambio de las interacciones electrostáticas entre el colorante azoico y la superficie anfótera del  $TiO_2$  [25,27], porque el NA7 se encuentra siempre cargado negativamente debido al grupo sulfónico, mientras que el fotoánodo de  $TiO_2$  siempre está cargado positivamente por la circulación de corriente anódica. La variación en la decoloración de NA7 con el pH debe estar relacionada principalmente con el cambio en el poder oxidante de los huecos fotogenerados a diferente pH [25], y del diferente carácter recalcitrante de los



productos intermedios que se forman. Estos intermedios generados son presumiblemente diferentes en función del pH, tal y como se deduce de los diferentes espectros UV-vis para cada pH al final del tratamiento (ver Figura 6b).



**Figura 6.** (a) Efecto del pH en el porcentaje de eliminación de color con el tiempo de tratamiento SFEC de disoluciones de 100 mL de NA7 15 mg L<sup>-1</sup> en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a  $j_{anod} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  y 35 °C. A pH: (◇) 3,0; (□) 5,0; (○) 7,0; (△) 9,0 y (▽) 11,0. (b) Espectro UV-vis de la disolución inicial (en negro) a pH 7,0 y el de las disoluciones tratadas a los diferentes pH al final de la electrolisis tras ajustarlas a pH 7,0 para el análisis.



En disolución acuosa, el NA7 presenta dos formas tautoméricas en equilibrio, la forma azoica (Tabla 1) y la forma hidrazona, donde el grupo hidroxilo aparece como grupo carbonilo y el hidrogeno enlazado en uno de los nitrógenos del grupo azo [22]. La forma hidrazona da lugar a una banda predominante en el espectro visible con  $\lambda_{\max} = 484$  nm (característica del NA7), mientras que la forma azoica da lugar a una banda más débil que aparece en los espectros como un hombro cercana a los 430 nm. Estas bandas se observan en el espectro UV-vis de la disolución inicial de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  NA7 a pH 7.0 en la Figura 6b, junto con otras bandas en la región del ultravioleta centradas a 230 y 305 nm relacionadas con el anillos de benceno y naftaleno del NA7, respectivamente [22]. Las mismas bandas con intensidades análogas se detectaron en todas las disoluciones iniciales en los rangos de pH 3,0-11,0, indicando la presencia de las dos formas tautoméricas del NA7 siempre en proporciones similares. Durante los tratamientos de SFEC, las bandas de las dos formas del NA7 siempre se reducían a velocidades similares hasta la complete desaparición, excepto para el tratamiento a pH 3,0 en el que permanecen aún tras 180 min (Figura 6b). La lenta oxidación del NA7 a pH 3,0 sugiere que en este medio, los contaminantes orgánicos son predominantemente destruidos por los huecos fotogenerados por la reacción (1), los cuales son agentes oxidantes más débiles que los  $\cdot\text{OH}$  [25]. En contraste, a mayores pH los huecos producen mayores cantidades de radicales según la reacción 2 a los pH 5,0 y 7,0 o a partir de la reacción (3) a pH 9,0 y 11,0; eliminándose más rápidamente el NA7, pero dando lugar a diferentes productos dependiendo del pH como resultado del ataque no selectivo de las especies oxidantes a los compuestos orgánicos.

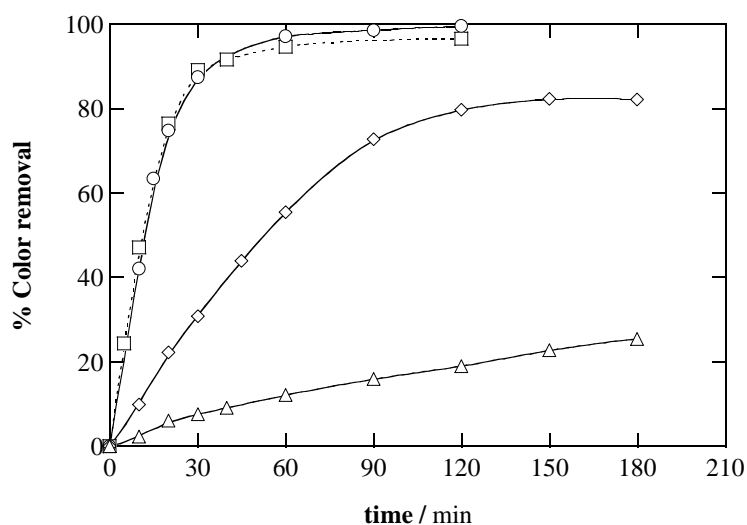
En consecuencia, la Figura 6b muestra una banda a 300 nm relacionada con los derivados naftalénicos sin ninguna banda a  $\lambda > 400$  nm en la disolución final tratada a pH 7,0. La misma banda a 300 nm es también observable a pH 9,0; pero con una absorbancia residual en la región del espectro visible, probablemente relacionada con la formación de pequeñas cantidades de derivados aromáticos coloreados, que evita la complete decoloración de la disolución. También fue hallada una absorbancia significativa en la región visible a pH 5,0 y 11,0; aunque en el último caso también se observe la aparición de dos bandas a 263 y 365 nm debidas a la formación de sub-productos diferentes. El progresivo aumento de la absorbancia residual a 484 nm tras 60 min de tratamiento SFEC a pH 5,0, 9,0 y 11,0 explica el gradual descenso en la eliminación de color que se observa en la Figura 6a.

#### **5.4. Influencia de la concentración inicial de colorante en la decoloración mediante SFEC**

El efecto de la concentración inicial de colorante en el proceso SFEC se evaluó hasta una concentración  $45 \text{ mg L}^{-1}$  de NA7 de en las condiciones de pH 7,0 y aplicando  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ . La representación del porcentaje de decoloración en función del tiempo de



tratamiento para las diferentes concentraciones evaluadas se muestra en la Figura 7. Tal y como se puede observar, se obtuvieron porcentajes de eliminación de color para el tratamiento de disoluciones que contenían 5 y 15 de mg L<sup>-1</sup> NA7 alcanzando la completa decoloración tras 120 min de tratamiento. Sin embargo, un incremento de estas concentraciones de NA7 resultaba en una pérdida gradual de la eficiencia de decoloración, alcanzándose el 82 % y tan solo el 25 % de decoloración tras 180 min de electrolisis para las concentraciones de 30 y 45 mg L<sup>-1</sup>. En estas condiciones, la desaparición de la banda característica ( $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ) del colorante deviene progresivamente más lenta y se aumenta la absorbancia residual producida por la acumulación de intermedios coloreados.



**Figura 7.** Influencia de la concentración de colorante en la velocidad de decoloración de disoluciones de 100 mL de NA7 en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7,0 por SFEC a  $j_{\text{anod}} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  Y 35 °C. Concentración de colorante: (□) 5 mg L<sup>-1</sup>, (○) 15 mg L<sup>-1</sup>, (◇) 30 mg L<sup>-1</sup> and (△) 45 mg L<sup>-1</sup>.

Este comportamiento debe ser asociado a diferentes causas. Una de ellas, es el requerimiento de mayores cantidades de radicales •OH para oxidar una mayor cantidad de materia orgánica en disolución; materia orgánica que a su vez puede ser adsorbida sobre la superficie del fotoánodo de TiO<sub>2</sub> decreciendo consecuentemente la generación de radicales [39,40]. El otro efecto que presenta una marcada influencia es la pérdida de transparencia de la disolución al aumentar la concentración de colorante, ya que al ser absorbida cada vez una mayor cantidad de radiación UV por el NA7 en disolución y los intermedios generados durante su degradación afecta directamente a la fotogeneración de los huecos y consecuentemente de los radicales •OH [33], produciéndose un efecto apantallante de la penetración de la radiación UV. Los resultados presentados en la Figura 7 evidencian que el tratamiento SFEC es capaz de decolorar completamente disoluciones de colorante NA7



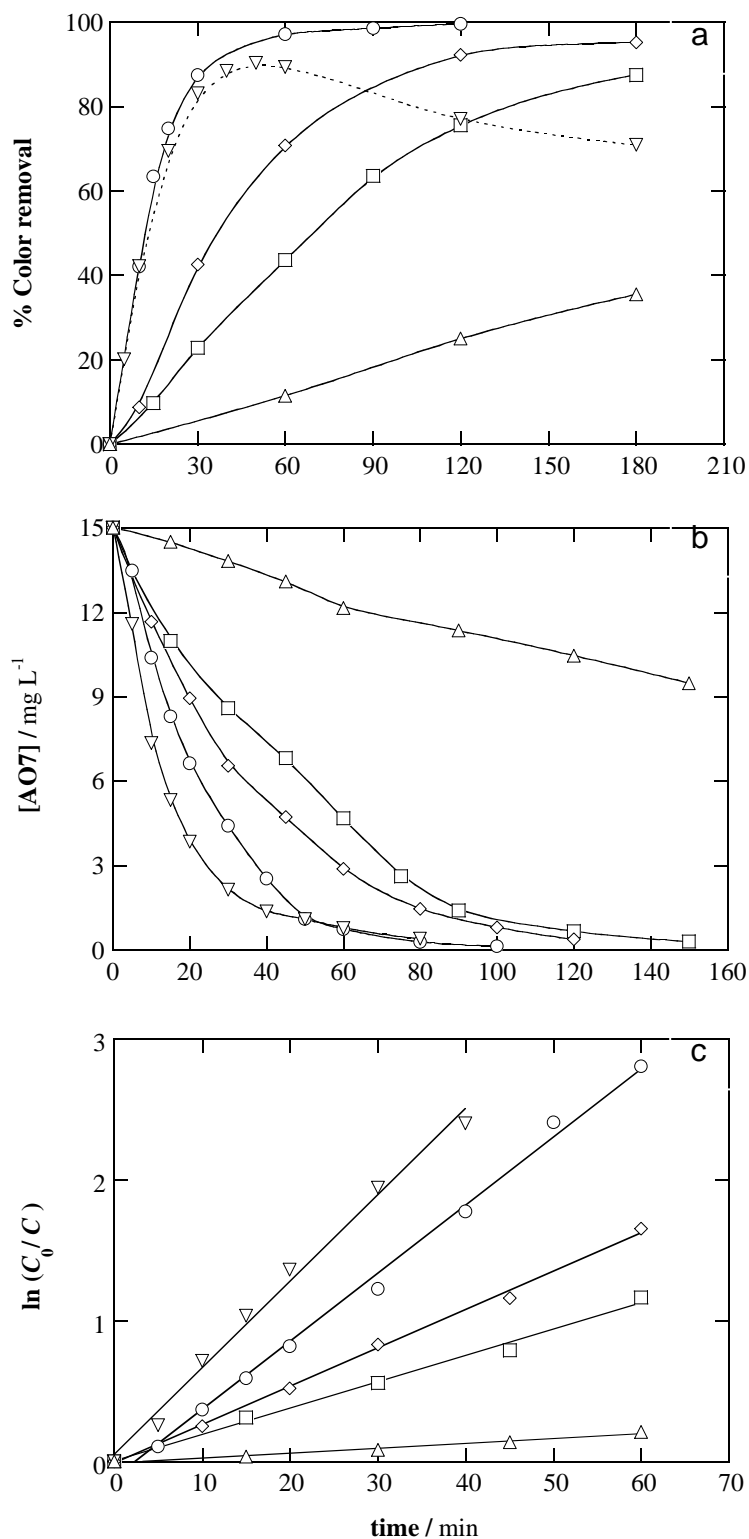
a pH 7,0 y con contenido de colorante de hasta, concentración que puede ser considerada como el intervalo óptimo para este tratamiento.

## 5.5. Efecto de la densidad de corriente anódica en la decoloración y en la cinética de degradación del NA7 por el proceso SFEC.

La  $j_{\text{anod}}$  es un parámetro clave en SFEC puesto que limita la separación entre los huecos fotogenerados y los electrones promocionados a la banda de conducción, y por lo tanto la capacidad y eficiencia oxidativa del proceso. Debido a su relevancia se estudió la influencia de esta variable en la decoloración de disoluciones de 15 mg L<sup>-1</sup> NA7 a pH 7,0. En la Figura 8a se puede observar que una  $j_{\text{anod}}$  tan baja como 0,25 mA cm<sup>-2</sup> es capaz de aumentar de forma considerable la decoloración de la disolución si se compara con la correspondiente a la obtenida por SFC; tal y como cabría esperar si el transporte de los fotoelectrones al cátodo inhibe la recombinación por la reacción (9) y favorece la generación de a partir de los huecos según la reacción (2) [39-41]. La Figura 8a también muestra que el incremento de la  $j_{\text{anod}}$  desde 0,25 hasta 1,0 mA cm<sup>-2</sup> aumenta la velocidad de decoloración debido a la mejor separación del par hueco-electrón y de la más rápida oxidación del agua según la reacción (13), dando lugar a una mayor producción y acumulación de  $\cdot\text{OH}$ , alcanzándose la completa decoloración tras 120 min de electrolisis a 1,0 mA cm<sup>-2</sup>. Sin embargo, a 2,0 mA cm<sup>-2</sup> es observable un descenso en el porcentaje de decoloración alcanzado tras 50 min de tratamiento cuando se ha alcanzado un 90 % de eliminación. Este descenso se debe a la aparición de una absorbancia residual creciente en la región del espectro UV-visible, indicando que un exceso de oxidante  $\cdot\text{OH}$  favorece la formación de intermedios aromáticos coloreados. Consecuentemente, 1,0 mA cm<sup>-2</sup> es la  $j_{\text{anod}}$  más favorable para la completa decoloración de las disoluciones de NA7.

La cinética de degradación de NA7 en los ensayos anteriores se siguió mediante HPLC de fase reversa donde el NA7 presentaba un pico bien definido de tiempo de retención ( $t_r$ ) de 7,6 min. La Figura 8b evidencia que mientras el colorante es lentamente removido por SFC, es rápidamente degradado por SFEC; mucho más rápido cuanto más se incrementa la  $j_{\text{anod}}$  desde 0,25 a 2,0 mA cm<sup>-2</sup>. Como se puede observar, el NA7 es reducido solamente en un 36 % tras 150 min por SFC, pero desaparece completamente en tiempos decrecientes de 150, 120, 100 y 80 min para  $j_{\text{anod}}$  crecientes de 0,25, 0,5, 1,0 y 2,0 mA cm<sup>-2</sup>. Esta tendencia concuerda con la esperada mayor producción de especies oxidantes (principalmente  $\cdot\text{OH}$ ) cuando se aumenta la por la más rápida oxidación del agua según la reacción (13) y la mejor separación del par hueco-electrón favoreciendo la generación de huecos y radicales  $\cdot\text{OH}$  por las reacciones (1) y (2).





**Figura 8.** Efecto de la  $j_{anod}$  en (a) porcentaje eliminación de color (b) eliminación del colorante con el tiempo de tratamiento de 100 mL de NA7 15 mg L<sup>-1</sup> en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7,0 y 35 °C. (△) SFC y SFEC a  $j_{anod}$ : (□) 0,25 mA cm<sup>-2</sup>, (◇) 0,50 mA cm<sup>-2</sup>, (○) 1,0 mA cm<sup>-2</sup> y (▽) 2,0 mA cm<sup>-2</sup>. En (c), análisis cinético de los datos de (b) asumiendo que el descenso de NA7 corresponde a una cinética de pseudo-primero orden.



La comparación entre las Figura 8a y 8b evidencian que el proceso de decoloración de las disoluciones de NA7 es siempre más lento que la eliminación del NA7, puesto que la formación y acumulación de intermedios aromáticos coloreados que absorben a  $\lambda = 484$  nm durante la degradación de NA7 afectan directamente a la velocidad de decoloración.

El decaimiento de las concentraciones de la Figura 8b se analizaron utilizando ecuaciones cinéticas relacionadas con órdenes de reacción simples, obteniéndose excelentes correlaciones lineales ajustando los datos a cinéticas de pseudo-primer orden respecto el reactivo (NA7), tal y como se muestra en la Figura 8c. A partir de este análisis se obtuvieron valores crecientes de pseudo-constantes de primer orden ( $k_{\text{SPEC}}$ ) de  $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,993$ ) a  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,997$ ) a  $0,50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $8,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,994$ ) a  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,992$ ) a  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  para las diferentes  $j_{\text{anod}}$  aplicadas durante el tratamiento por SFEC. Siendo estos valores muy superiores al determinado para la pseudo-constante del proceso SFC ( $k_{\text{SPC}}$ ) de  $5,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,982$ ). Estos resultados sugieren una producción constante de agentes oxidantes (huecos y radicales  $\cdot\text{OH}$ ) en ambos tratamientos, SFC y SFEC.

## 5.6. Mineralización del NA7. Identificación y evolución de intermedios: ácidos carboxílicos y especies iónicas inorgánicas generadas.

La disolución de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  del colorante azoico NA7 en  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  y pH 7.0 se mineralizó lentamente utilizando la celda fotoelectroquímica de  $\text{TiO}_2$ /cátodo de difusión de aire bajo el proceso SFEC a  $j_{\text{anod}} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ . En estas condiciones optimizadas, el TOC inicial de  $8,22 \text{ mg L}^{-1}$  se redujo a  $4,93 \text{ mg L}^{-1}$  en 240 min, correspondiendo a un 40 % de mineralización. Este resultado experimental indica que pese a que el NA7 es completamente eliminado en 100 min (ver Figura 8b), durante el tratamiento se forman intermedios más recalcitrantes que reaccionan más lentamente con el  $\cdot\text{OH}$ .

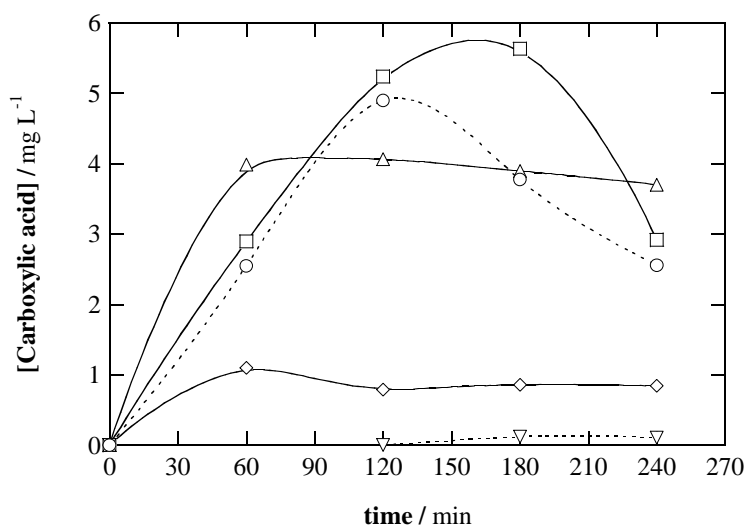
Los cromatogramas de exclusión iónica de la disolución descrita mostraron picos bien definidos asociados a ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y cadena corta. En los análisis cromatográficos fueron identificados y cuantificados los ácidos tartárico ( $t_r = 8,51$  min), oxámico ( $t_r = 9,41$  min), succínico ( $t_r = 11,7$  min), acético ( $t_r = 14,9$  min) y ftálico ( $t_r = 27,7$  min). Los ácidos tartárico, succínico y acético pueden ser formados de la rotura y apertura de los anillos bencénicos de los diferentes intermedios generados [8, 52]; mientras que el ácido oxámico puede ser generado a partir de los derivados nitrogenados. El ácido ftálico es un ácido dicarboxílico aromático que proviene de la oxidación del anillo de naftaleno. Cabe destacar que tanto el ácido ftálico como el ácido succínico han sido





detectados en la degradación del NA7 por SFC con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en suspensión [22].

En la Figura 9 se muestra la evolución de los anteriormente mencionados ácidos carboxílicos; donde todos a excepción del ácido oxámico empiezan a generarse al inicio del tratamiento SFEC y alcanzan su concentración máxima alrededor de los 1200 min de electrolisis. A tiempos superiores el ácido tartárico decae de 5,63 a 2,90 mg L<sup>-1</sup> y el ácido ftálico de 4,89 a 2,56 mg L<sup>-1</sup>; mientras que los ácidos succínico y acético mantienen concentraciones prácticamente constantes de 3,70 y 0,84 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. El ácido oxámico a diferencia alcanza tan solo una concentración residual de 0,11 mg L<sup>-1</sup> al final del tratamiento SFEC, siendo detectado a tiempos superiores a 120 min. Un simple balance de masa de los ácidos carboxílicos acumulados tras 240 min de tratamiento rebela que su contenido corresponde a 4,23 mg L<sup>-1</sup> de TOC, lo que supone el 86 % del TOC remanente en disolución (4,93 mg L<sup>-1</sup>) al final del tratamiento. Este resultado demuestra que los ácidos carboxílicos identificados son los componentes principales de la disolución tras el tratamiento, pero además contiene otros compuestos orgánicos minoritarios no identificados que se corresponden al 14 % de TOC restante. El comportamiento que describen los ácidos carboxílicos en la Figura 9 corrobora la baja capacidad de los oxidantes generados por SFEC para eliminar estos compuestos recalcitrantes explicando la baja mineralización alcanzada.



**Figura 8.** Evolución de la concentración de los ácidos: (○) ftálico, (□) tartárico, (△) succínico, (◇) acético y (▽) oxámico detectados durante la degradación de 100 mL de disolución de 15 mg L<sup>-1</sup> NA7 en 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7,0 a  $j_{anod} = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$  y 35 °C.



Los cromatogramas iónicos de la disolución tratada corroboraron la generación de iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  como resultado de la mineralización del N presente en el NA7 (1,20 mg  $\text{L}^{-1}$ ). No se identificaron otras especies iónicas nitrogenadas como el  $\text{NO}_2^-$  por esta técnica de análisis. Tras 240 min de tratamiento SFEC se acumularon 0,16 mg  $\text{L}^{-1}$  de ion  $\text{NH}_4^+$  (10,4% del N inicial) y 0,54 mg  $\text{L}^{-1}$  de ion  $\text{NO}_3^-$  (1,0% del N inicial). Los análisis de TN rebelaron que la disolución final contenía tan solo 0.23 mg  $\text{L}^{-1}$  de N, correspondiente al 19.2% del N inicial. El bajo contenido de N en disolución tras el tratamiento sugiere que durante la degradación del NA7 por SFEC, la mayor parte del N (80,8%) es perdido en forma de derivados volátiles, como  $\text{N}_2$  y/o especies  $\text{NO}_x$ . Teniendo en cuenta que el  $\text{NH}_4^+$ , el  $\text{NO}_3^-$ , y los 0,11 mg  $\text{L}^{-1}$  de ácido oxámico (1.4% del N inicial), son detectados como compuestos nitrogenados en la disolución final, se puede concluir que un 6,4% del N inicial resta en disolución en forma de derivados nitrogenados recalcitrante inidentificados.



## Impacto ambiental

El Trabajo desarrollado tiene que objetivo la aplicación del material funcional sintetizado para el tratamiento y remediación de aguas contaminadas. Por lo que consecuentemente tiene un impacto ambiental asociado.

Los países de la Unión Europea se rigen por la Directiva del Marco del Agua (DMA) que es una norma del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea en la que se establece un marco de actuación común para todos los países miembros de la U.E. en lo que se refiere a política y legislación sobre aguas. El principal objetivo de la DMA es promover un uso sostenible del recurso natural hídrico y su protección para garantizar la disponibilidad de agua de calidad a largo plazo. En la legislación española se recogen las directrices europeas de la DMA en la directiva 2000/60/CEE estableciendo el marco comunitario para la protección de las aguas superficiales, costeras, subterráneas y de transición. Hay otras directrices más relacionadas con la contaminación del agua y su calidad. Así, la directiva 98/83/CEE tiene como objeto la protección de la salud de las personas estableciendo unos marcos de salubridad y limpieza del agua para consumo humano; la directiva 91/676/CEE trata sobre la contaminación producida por nitratos utilizados en la Agricultura; y la directiva 91/271/CEE modificada por la directiva 98/15/CEE relacionada con el tratamiento de las aguas residuales urbanas, considera su tratamiento y la gestión de vertidos de aguas residuales de determinados sectores industriales.

Estas leyes establecen unos parámetros límites de demanda bioquímica de oxígeno, demanda química de oxígeno, sólidos en suspensión, fósforo y nitrógeno. Desgraciadamente no hacen referencia directa a los contaminantes que contengan, pero teniendo en cuenta la preocupación que se desprende de los informes anuales del desarrollo mundial del agua (UNESCO- World Water Development Report) sobre ciertos contaminantes específicos entre ellos y de forma destacada sobre aguas residuales procedentes de las industrias de tinción (colorantes azoicos) y del cuero (taninos) y de otros contaminantes con efectos directos en los ecosistemas acuáticos (fenoles, organoclorados aromáticos, fármacos, herbicidas, etc.) no cabe duda de que en los próximos años la Unión Europea tomará la iniciativa en legislación ambiental sobre este tipo de contaminantes tan perjudiciales y difíciles de tratar. En este contexto, el trabajo desarrollado trata de buscar una solución a un problema futuro de forma anticipada.





## Análisis económico

A continuación se detallan los costes del desarrollo del proyecto teniendo en cuenta los costes en recursos humanos, costes materiales y de equipos utilizados.

CONCEPTO	PRECIO UNITARIO	CANTIDAD	COSTE TOTAL
<b>Mano de obra:</b>			
Ingeniero de materiales (recién formado)	12 €/h	500	6.000,00 €
<b>Consumibles:</b>			
Naranja Ácido 7	18,10 €/u (25 g)	1	18,10 €
Micropolvo de TiO <sub>2</sub>	200 €/u (100 g)	1	200,00 €
Sulfato de sodio	30,60 €/u (1 Kg)	1	30,60 €
Otros reactivos (patrones, reactivos F.M.)	65,50 €	--	65,50 €
Disolventes orgánicos (acetonitrilo)	120 €/u (2,5 L)	1	120,00 €
<b>Servicios científicotécnicos:</b>			
Microscopia electrónica de barrido (sin técnico)	20 €/h	1,5	30,00 €
Difractometría de rayos X	50 €/h	1	50,00 €
Análisis de superficies (rugosidad y porosidad)	50 €/h	1	50,00 €
Utilización de otros materiales y equipos del laboratorio amortizados	0 €	--	0,00 €
<b>Costes de mantenimiento instalaciones</b>	1000 €/mes	2,5	2.500,00 €
<b>TOTAL</b>			<b>9.064,20 €</b>





## Conclusiones

Se ha sintetizado un novedoso fotoánodo de TiO<sub>2</sub> por APS que permite decolorar eficientemente disoluciones que contienen baja concentración de colorante NA7 mediante SFEC. El fotoánodo sintetizado presenta excelentes propiedades mecánicas, una larga estabilidad permitiendo su reutilización de forma continua con resultados reproducibles manteniendo sus propiedades tras el paso de densidades de corriente anódicas hasta 2,0 mA cm<sup>-2</sup>.

El proceso SFEC demostró que la aplicación de una densidad de corriente tiene un efecto sinérgico tal y como se evidenció al compararlo con los procesos individuales de SFC y AO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en situaciones comparables. El proceso SFEC obtuvo mejores resultados debido a la mayor producción de agentes oxidantes al favorecer la fotogeneración de huecos y disminuir los procesos de recombinación hueco-electrón.

Diferentes intermedios aromáticos coloreados se formaron durante el proceso degradativo mediante SFEC en función del pH y la  $j_{\text{anod}}$  aplicada. El estudio de la influencia de las diferentes variables o parámetros de control permitió establecer las mejores condiciones de trabajo siendo tratables concentraciones de hasta 15 mg L<sup>-1</sup> de NA7 a pH 7,0 y  $j_{\text{anod}}$  1,0 mA cm<sup>-2</sup>. Bajo las condiciones óptimas de tratamiento se alcanzaron decoloraciones completas tras 120 min de tratamiento, pero con mineralizaciones bajas correspondientes a la eliminación del 40% del TOC tras 240 min de electrolisis. El descenso de la concentración de colorante fue ajustable a cinéticas de pseudo-primer orden respecto al NA7, con valores crecientes de la constante cinética debido a la mayor generación de radicales •OH al incrementar  $j_{\text{anod}}$ .

Se identificaron diferentes ácidos carboxílicos de cadena corta como intermedios y productos finales del tratamiento, puesto que sus concentraciones acumuladas corresponden al 86 % del TOC remanente tras 240 min de tratamiento. Estos ácidos carboxílicos cuyo alto carácter recalcitrante y difícil eliminación por AOPs es conocida, justifica la baja mineralización alcanzada. Además se cuantificaron diferentes especies inorgánicas nitrogenadas (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ácido oxámico) que junto con las medidas de TN permitieron realizar un balance de masa del N inicial contenido en el NA7, el cual se eliminó de la disolución en forma de especies de N volátiles.

Los diferentes resultados obtenidos demuestran que los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por APS presentan unas propiedades superiores a otros tipos de fotoánodos y que el tratamiento por SFEC puede ser aplicable al tratamiento de aguas residuales de la industria textil, al tratarse de un método eficiente y de bajo coste asociado.







## Agradecimientos

Quisiera agradecer los consejos del **Dr. Enric Brillas** del departamento de Química Física de la Universitat de Barcelona que fueron de gran utilidad para el desarrollo de este Trabajo. Agradezco el apoyo y continuo ánimo de mi amigo y compañero de carrera **Pau Calvo**. Sin lugar a dudas, debo agradecer la labor desarrollada por mi director de PFC, el **Dr. Sergi Dosta** del departamento de Ingeniería de Materiales de la Universitat de Barcelona y miembro del Centro de Proyección Térmica (CPT), sin el que este Trabajo no hubiese sido posible. Quiero hacer extensivo el agradecimiento también al director del CPT el **Dr. Josep M<sup>a</sup> Guilemany**. Finalmente, no puedo olvidar la labor de la “cap d’estudis”, la **Dra. Inés Fernández**, que me ha recordado de forma incansable que tenía que presentar la memoria del proyecto final y que además me ha aconsejado en múltiples ocasiones.





## Bibliografía

- [1] DOSTA, S., CANO, I.G., MIGUEL, J.R., GUILMANY, J.M. *Production and Characterization of Metastable ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Obtained by APS + Quench.* *Journal of Thermal Spray Technology.* Vol. 17, 2008, p. 360-364.
- [2] SUFFNER, J., HAHN, H., DOSTA, S., CANO, I.G., GUILMANY, J.M. *Influence of liquid nitrogen quenching on the evolution of metastable phases during plasma spraying of (ZrO<sub>2</sub>-5 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-20 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings.* *Surface and Coatings Technology.* Vol. 204, 2009, p. 149-156.
- [3] SUFFNER, J., SIEGER, H., HAHN, H., DOSTA, S., CANO, I.G., GUILMANY, J.M., KLIMCZYK, P., JAWORSKA, L. *Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO<sub>2</sub>-60 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by quenched plasma spraying.* *Material Science and Engineering A.* Vol. 506, 2009, p. 180-186.
- [4] KIRIAKIDOU, F., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. *The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes.* *Catalysis Today.* Vol. 54, 1999, p. 119-130.
- [5] STYLIDI, M., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. *Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions.* *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 40, 2003, p. 271-286.
- [6] SHINDE, P.S., PATIL, P.S., BHOSALE, P.N., BRÜGER, A., NAUER, G., NEUMANN-SPALLART, M., BHOSALE, C.H. *UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO<sub>2</sub> thin films.* *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 89, 2009, p. 288-294.
- [7] FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G. *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.* *Environment International.* Vol. 30, 2004, p. 953-971.
- [8] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., BRILLAS, E. *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.* *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 87, 2009, p. 105-145.
- [9] ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.* *Bioresource Technology.* Vol. 77, 2001, p. 241-255.



- [10] UMBUZEIRO, G.A., FREEMAN, H.S., WAREN, S.H., OLIVEIRA, D.P., TERÃO, WATANABE, T., CLAXTON, L.D. *The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. Chemosphere.* Vol. 60, 2005, p. 55-64.
- [11] ULSON DE SOUZA, S.M.A.G., FORGIARINI, E., ULSON DE SOUZA, A.A. *Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). Journal of Hazardous Materials.* Vol. 147, 2007, p. 1073-1078.
- [12] SHARMA, K.P., SHARMA, S., SHARMA, S., SINGH, P.K., KUMAR, S., GROVER, R., SHARMA, P.K. *A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. Chemosphere.* Vol. 69, 2007, p. 48-54.
- [13] SZYGULA, A., GUIBAL, E., RUIZ, M., SASTRE, A.M. *The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan. Colloids and Surfaces A.* Vol. 330, 2008, p. 219-226.
- [14] DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P., PELAÉZ-CID, A.A. *Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. Colloids and Surfaces A.* Vol. 254, 2005, p. 107-114.
- [15] WU, J., LIU, C., CHU, K.H., SUEN, S. *Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. Journal of Membrane Science.* Vol. 309, 2008, p. 239-245.
- [16] FRANCISCON, E., ZILLE, A., DIAS GUIMARO, F., RAGAGNIN DE MENEZES, C., DURRANT, L.R., CAVACO-PAULO, A. *Biodegradation of textile azo dyes by a facultative Staphylococcus arlettae strain VN-11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. International Biodeterioration and Biodegradation.* Vol. 63, 2009, p. 280-288.
- [17] ÖZBELGE, T.A., EROL, F. *Effects of pH, initiator, scavenger and surfactant on the ozonation mechanism of an azo dye (Acid Red-151). Chemical Engineering Communications.* Vol. 169, 2008, p. 39-55.
- [18] ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today.* Vol. 53, 1999, p. 51-59.
- [19] BRILLAS, E., CALPE, J.C., CABOT, P.L. *Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 46, 2003, p. 381-391.



- [20] PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 47, 2004, p. 219-256.
- [21] VILAR, V.J.P., PINHO, L.C., PINTOR, A.M.A., BOAVENTURA, R.A.R. *Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. Solar Energy.* Vol. 85, 2011, p. 1927-1934.
- [22] LIN, Y.C., LEE, H.S. *Effects of TiO<sub>2</sub> coating dosage and operational parameters on a TiO<sub>2</sub>/Ag photocatalysis system for decolorizing Procion red MX-5B. Journal of Hazardous Materials.* Vol. 179, 2010, p. 462-470.
- [23] MALATO, S., BLANCO, J., ALARCÓN, D.C., MALDONADO, M.I., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., GERNJAK, W. *Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. Catalysis Today.* Vol. 122, 2007, p. 137-149.
- [24] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.A. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports.* Vol. 63, 2008, p. 515-582.
- [25] AKPAN, U.G., HAMEED, B.H. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials.* Vol. 170, 2009, p. 520-529.
- [26] POURATA, R., KHATAEE, A.R., ABER, S., DANESHVAR, N. *Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders under irradiation of UV-C light. Desalination.* Vol. 249, 2009, p. 301-307.
- [27] 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.* Vol. 99, 2010, p. 398-406.
- [28] SHAN, A.Y., GHAZI, T.I.M., RASHID, S.A. *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. Applied Catalysis A: General.* Vol. 389, 2010, p. 1-8.
- [29] IOANNOU, L.A., HAPESHI, E., VASQUEZ, M.I., MANTZAVINOS, D., FATTA-KASSINOS, D. *Solar/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of  $\beta$ -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. Solar Energy.* Vol. 85, 2011, p. 1915-1926.



- [30] PEREIRA, J.H.O.S., VILAR, V.J.P., BORGES, M.T., GONZÁLEZ, O., ESPLUGAS, S., BOAVENTURA, R.A.R. *Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO<sub>2</sub> under natural and simulated solar radiation. Solar Energy*. Vol. 85, 2011, p. 2732-2740.
- [31] DASKALAKI, V.M., FRONTISTIS, Z., MANTZAVINOS, D., KATSOUNIS, A. *Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO<sub>2</sub> immobilized on Ti. Catalysis Today*. Vol. 161, 2011, p. 110-114.
- [32] LENG, W.H., ZHANG, Z., ZHANG, J.Q. *Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO<sub>2</sub>/Ti electrode thermally formed at 600 °C. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 206, 2003, p. 239-252.
- [33] CARNEIRO, P.A., OSUGI, M.E., SENE, J.J., ANDERSON, M.A., ZANONI, M.V.B. *Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. Electrochimica Acta*. Vol. 49, 2004, p. 3807-3820.
- [34] NEELAVANNAN, M.G., BASHA, C.A. *Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater. Separation and Purification Technology*. Vol. 61, 2008, p. 168-174.
- [35] ESQUIVEL, K., ARRIAGA, L.G., RODRÍGUEZ, F.J., MARTÍNEZ, L., GODÍNEZ, L.A. *Development of a TiO<sub>2</sub> modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. Water Research*. Vol. 43, 2009, p. 3593-3603.
- [36] MARUGÁN, J., CHRISTENSEN, P., EGERTON, T., PURNAMA, H. *Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO<sub>2</sub> powders and electrodes. Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 89, 2009, p. 273-283.
- [37] MARUGÁN, J. VAN GRIEKEN, R., CASSANO, A.E., ALFANO, O.M. *Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO<sub>2</sub> and silica-supported TiO<sub>2</sub> suspensions. Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 85, 2008, p. 48-60.
- [38] OLIVEIRA, H.G., NERY, D.C., LONGO, C. *Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 93, 2010, p. 205-211.
- [39] FRONTISTIS, Z., DASKALAKI, V.M., KATSAOUNIS, A., POULIOS, I., MANTZAVINOS, D. *Electrochemical enhancement of solar photocatalysis:*



- Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO<sub>2</sub> films. Water Research. Vol. 45, 2011, p. 2996-3004.*
- [40] DAGHRIR, R., DROGUI, P., KA, I., EL KHAKANI, M.A. *Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. Journal of Hazardous Materials. Vol. 199-200, 2012, p. 15-24.*
- [41] DAGHRIR, R., DROGUI, P., ROBERT, D. *Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 238, 2012, p. 41-52.*
- [42] YU, L., WANG, Z., SHI, L., YUAN, S., ZHAO, Y., FANG., J., DENG, W. *Photoelectrocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays Applied Catalysis B: Environmental 113–114 (2012) 318–325.*
- [43] AMMAR, S., ABDELHEDI, R., FLOX, C., ARIAS, C., BRILLAS, E. *Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. Environmental Chemistry Letters. Vol. 4, 2006, p. 229-233.*
- [44] ALMEIDA, L.C., GARCIA-SEGURA, S., BOCCHI, N., BRILLAS, E. *Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 103, 2011, p. 21-30.*
- [45] RUIZ, E.J., ARIAS, C., BRILLAS, E., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A., PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. *Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. Chemosphere. Vol. 82, 2011, p. 495-501.*
- [46] GARCIA-SEGURA, S., CENTELLAS, F., ARIAS, C., GARRIDO, J.A., RODRÍGUEZ, R.M., CABOT, P.L., BRILLAS, E. *Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. Electrochimica Acta. Vol. 58, 2011, p. 303-311.*
- [47] BRILLAS, E., BAÑOS, M.A., CAMPS, S., ARIAS, C., CABOT, P.L., GARRIDO, J.A., RODRÍGUEZ, R.M. *Catalytic effect of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. New Journal of Chemistry. Vol. 28, 2004, p. 314-322.*
- [48] WELCHER, F.J. (Ed.), *Standard Methods of Chemical Analysis*, vol. 2, Part B, 6th ed. R.E. Krieger Publishers Co., Huntington, New York: 1975, p. 1827.



- [49] RESTORI, R., SCHWARZENBACH, D., SCHNEIDER, J.R. *Charge density in rutile, TiO<sub>2</sub>. Acta Crystallographica*. Vol. 43B, 1987, p. 251-257.
- [50] SÁNCHEZ, E., LÓPEZ, R., GÓMEZ, R., BOKHIMI, X., MORALES, A., NOVARO, O.J. *Synthesis and characterization of Sol–Gel Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 122, 1996, p. 309-314.
- [51] LE PAGUE, Y., STROBEL, P. *Structural chemistry of the Magnéli phases Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, 4 ≤ n ≤ 9: II. Refinements and structural discussion. Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 44, 1982, p. 273-281.
- [52] PANIZZA, M., CERISOLA, G. *Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. Chemical Reviews*. Vol. 109, 2009, p. 6541-6569.

