

TESIS DOCTORAL

*“Fotocatálisis solar para la degradación de
contaminantes: mejora de la actividad del TiO₂ con luz
solar y uso de materiales naturales como
fotocatalizadores o soportes fotocatalíticos”*



MARTA SIERRA RAMOS

La Laguna, Febrero 2017

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

1 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

María Emma Borges China y Pedro C. Esparza Ferrera, Profesores Titulares de la Universidad de La Laguna, adscritos a los departamentos de Ingeniería Química y Química, respectivamente. Como directores de la Tesis Doctoral por Compendio de Publicaciones titulada **“Fotocatálisis solar para la degradación de contaminantes: mejora de la actividad del TiO₂ con luz solar y uso de materiales naturales como fotocatalizadores o soportes fotocatalíticos”** realizada por la Licenciada en Ciencias Químicas Lda. Dña. Marta Sierra Ramos, y verificando que la misma cumple con la normativa vigente sobre estudios de Master y Doctorado

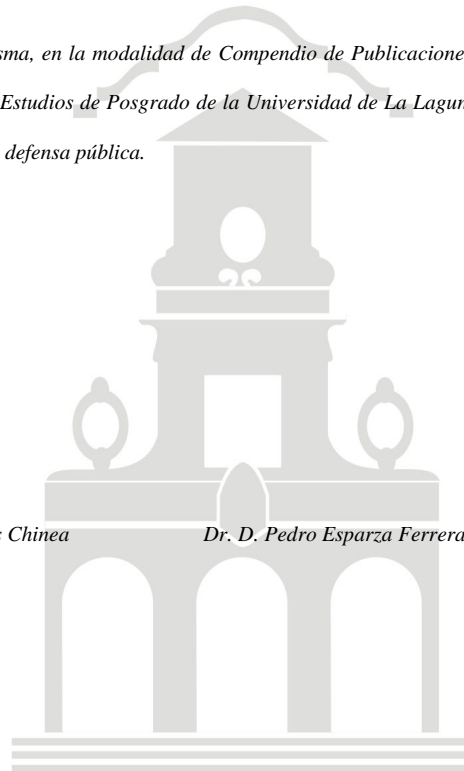
Autorizan

la presentación de la misma, en la modalidad de Compendio de Publicaciones, ante la Escuela de Doctorado y Estudios de Posgrado de la Universidad de La Laguna para que se pueda proceder a su defensa pública.

Los Directores:

Dra. Dña. María Emma Borges China

Dr. D. Pedro Esparza Ferrera



Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

2 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores, M^a Emma Borges Chinaea y Pedro Esparza Ferrera, por su dedicación e inestimable ayuda.

A todo el personal del Centro de Investigación Atmosférico de Izaña, en especial al Dr. Emilio Cuevas, Dr. Rosa García, Dr. Omaira García, Juan José Bustos, Alberto Redondas y Ramón Ramos, por cederme sus instalaciones y por su colaboración científica.

A Jorge Méndez, Pablo Acosta, Juan Carlos Ruiz y a Pablo Martín por su aportación en este trabajo.

Y finalmente, agradecer a mi familia y amigos, en especial a mi pilar, gracias por tu apoyo incondicional y tu comprensión.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

3 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Índice

1. Introducción

1.1. Técnicas Avanzadas de Oxidación.....	1
1.2. Fotocatálisis Heterogénea.....	4
1.3. Materiales Fotocatalíticos.....	12
1.3.1. El TiO ₂ como fotocatalizador.....	15
1.3.2. Composites de nitruro de carbono grafitico como fotocatalizadores.....	21
1.3.3. Materiales volcánicos naturales como fotocatalizadores.....	22
1.4. La luz solar como fuente de energía para la fotocatalisis.....	23

2. Justificación de la unidad temática de los artículos.....33

3. Objetivos.....35

4. Método experimental

4.1. Reactivos y materiales.....	36
4.2. Sistemas de reacción.....	38
4.3. Técnicas analíticas.....	41
4.4. Procedimiento experimental.....	44

5. Resultados y discusión

5.1. Actividad fotocatalítica de nanocomposites de nitruro de carbono polimérico g-C ₃ N ₄ para la degradación de contaminantes en aguas.....	47
5.2. Degradación solar de contaminantes en agua: Fotocatálisis solar de TiO ₂ asistida por materiales luminiscentes con “up-conversion”.....	55

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

4 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.3. Fotocatálisis solar a escala semi-piloto: descontaminación de aguas residuales en un reactor fotocatalítico de lecho fijo con cenizas volcánicas como fotocatalizador.....69

6. Conclusiones.....80

7. Publicaciones.....81

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605 Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

5 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07
---	----------------------------

5 / 119

1.- Introducción

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

6 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

6 / 119

1. Introducción

1.1. TÉCNICAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

En las últimas décadas ha existido un gran desarrollo en la investigación enfocada a la protección del medio ambiente, debido a la contaminación producida por compuestos tóxicos provenientes de la actividad humana e industrial, principalmente, y por la aparición de nuevas exigencias sociales, políticas y legislativas en la mayoría de los países. Los principales factores que contribuyen a la contaminación medioambiental son el crecimiento de la población, la mejora del nivel de vida y la creciente contaminación de los recursos naturales. El gran desarrollo industrial y demográfico ha dado lugar a un consumo crecientemente insostenible de energía y materias primas, que influye negativamente en el ambiente por la gran cantidad de contaminantes generados. La sociedad es cada vez más consciente del riesgo que supone para el medio ambiente y la salud humana la existencia de contaminantes tanto en efluentes acuosos como en gaseosos. La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de sus contaminantes. Por este motivo, el tratamiento de efluentes contaminados es una exigencia que está en creciente demanda, impulsando el desarrollo de nuevas tecnologías para la eliminación de los contaminantes. Estas técnicas deben buscar el compromiso de ofrecer una alta eficacia y bajos costes de tratamiento.

La problemática de la contaminación del agua y del aire es muy compleja ya que todos los órdenes de la vida diaria generan contaminantes que, en su conjunto, hacen cada vez más difícil que la naturaleza alcance el equilibrio, por tanto debemos resolver en simultáneo el problema para lograr un nivel de **desarrollo sostenible** compatible con el grado de industrialización y tecnología actuales.

La solución al grave problema medioambiental producido por el elevado consumo de bienes y energía pasa por realizar un consumo más responsable de los mismos, controlar los procesos de producción y desarrollar técnicas capaces de eliminar o

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

minimizar los efectos de los contaminantes emitidos a la atmósfera o acumulados en las aguas y el suelo.

La purificación o depuración de efluentes contaminados, mediante *Técnicas Avanzadas de Oxidación* se ha convertido en una de las alternativas más prometedoras para la eliminación de compuestos contaminantes, particularmente los altamente tóxicos, refractarios y/o difícilmente biodegradables, que no pueden ser eliminados mediante tratamientos convencionales de depuración (Muthulingam y col. 2015; He y col. 2015; Wang y col. 2015; Khan y col. 2015; Song y col. 2014), los denominados contaminantes orgánicos persistentes.

Estas tecnologías de descontaminación se basan en procesos físico-químicos capaces de provocar cambios importantes en la estructura química de los contaminantes. Estas técnicas implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos, capaces de destruir un amplio rango de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Otras de las principales ventajas de estos procesos son que pueden tratar contaminantes presentes en medios líquidos y gaseosos a muy baja concentración, que no generan subproductos tóxicos y que se logran porcentajes altos de mineralización de los compuestos orgánicos contaminantes.

En función del mecanismo de generación del radical hidroxilo y de la utilización de agentes reactivos adicionales, pueden distinguirse dos grandes grupos de *Técnicas Avanzadas de Oxidación*:

- **Procesos no fotoquímicos:** métodos que no utilizan energía luminosa para oxidar los contaminantes tales como: ozonización en medio alcalino o con peróxido de hidrógeno, procesos Fenton, oxidación electroquímica, etc.
- **Procesos fotoquímicos:** métodos que utilizan la luz como fuente energética para llevar a cabo la oxidación de contaminantes tales como: fotólisis con ultravioleta, peróxido de hidrógeno u ozono, procesos foto-Fenton, fotocátalisis, etc.

De especial interés son aquellos procesos fotoquímicos que son capaces de aprovechar la radiación solar como fuente luminosa, ya que permite disminuir el elevado

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

coste de estas técnicas debido al elevado consumo energético en la producción de luz, aportándole un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible, ya que se utiliza una fuente de energía renovable para los procesos de descontaminación medioambiental. Existen diversas técnicas que utilizan una fuente lumínica para la degradación de contaminantes, esta introducción se centrará en la **Fotocatálisis Heterogénea** ya que es el objeto de esta memoria de Tesis Doctoral.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación, la Fotocatálisis resulta una técnica atractiva e innovadora de interés creciente en su aplicación para la eliminación de multitud de compuestos contaminantes orgánicos e inorgánicos y se ha revelado como una tecnología efectiva en la eliminación de compuestos persistentes o refractarios.

Esta técnica cumple su compromiso con la Química Verde (Borges y col. 2008; Rammohan y Nadagouda 2013), la cual apuesta por “el uso o diseño de técnicas y metodologías que reducen o eliminan el uso o generación de residuos y productos nocivos para el medio ambiente o la salud humana”. Por lo tanto, se centra en evitar la formación de residuos contaminantes como subproductos de los procesos químicos. El éxito de la Química Verde, radica, fundamentalmente en que garantiza el cumplimiento de diversos objetivos de manera simultánea, los económicos a nivel industrial y los referidos a la protección ambiental y al beneficio social. Para cumplir con estas consignas, Anastas y Warner (1998), han propuesto 12 principios de la Química Verde cuyo fin es potenciar un consumo responsable de energía, controlar los procesos de producción y desarrollar técnicas capaces de eliminar o minimizar los efectos de los contaminantes emitidos a la atmósfera o acumulados en aguas o suelos.

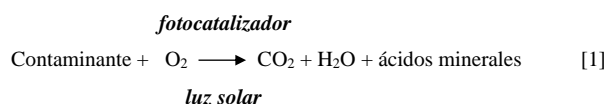
Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El término Fotocatálisis es definido por la IUPAC (Braslavsky, 2007) como “la aceleración de una reacción química por la actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”.

La *Fotocatálisis Heterogénea*, está basada en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua o en el aire a través de una reacción catalítica impulsada por la acción de la luz sobre la superficie de un material semiconductor (fotocatalizador). De esta forma, la Fotocatálisis permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la siguiente reacción global:



Por tanto, los componentes necesarios para que la reacción de fotocatálisis tenga lugar son: un compuesto a degradar, un compuesto oxidante como es el oxígeno contenido en el aire, un medio donde se produce la reacción, en este caso el propio aire o agua, un fotocatalizador como es el dióxido de titanio u otro compuesto semiconductor, y una fuente de luz ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas).

Desde sus principios, la investigación en este campo ha producido numerosos resultados positivos, siendo una técnica efectiva para degradar un gran número de contaminantes. Los estudios se han centrado en la búsqueda del catalizador idóneo para el proceso, en el estudio de la susceptibilidad de compuestos orgánicos de diversa naturaleza a ser oxidados por este método, y en las aplicaciones potenciales de esta tecnología. La complejidad de los estudios y la dificultad de comparación de los resultados obtenidos en la gran cantidad de estudios realizados es comprensible si, además de las diferentes configuraciones y composiciones del catalizador, y de las características intrínsecas del compuesto a tratar, se tienen en cuenta las diferentes configuraciones de

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

los foto-reactores y fuentes de luz empleadas. Las fuentes de luz utilizadas incluyen tanto la luz artificial, mediante el uso de lámparas (mercurio, xenón, lámparas negras, UVA, etc), como la luz natural, mediante foto-reactores configurados a su vez como colectores solares.

Para entender el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, hemos de estudiarlo desde un punto de vista cuántico. El fotocatalizador es un sólido semiconductor cuya estructura está organizada en diferentes niveles energéticos (orbitales), en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del sólido cristalino, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas “bandas” (Ollis y col. 1991; Matthews 1988; Lawless y col. 1991; Fox 1986). Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio (banda de energía prohibida o “band-gap”) que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la *banda de valencia (BV)* la banda de mayor energía ocupada por electrones y *banda de conducción (BC)*, la banda de menor energía sin electrones.

Cuando un fotón con energía igual o superior a la energía entre las bandas de valencia y conducción, es decir, con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida, incide sobre la superficie de un semiconductor, se produce la promoción de un electrón e^- de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose un hueco h^+ en la banda de valencia (ecuación 2).



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (huecos) que han dejado en la banda de valencia. La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la Figura 1.

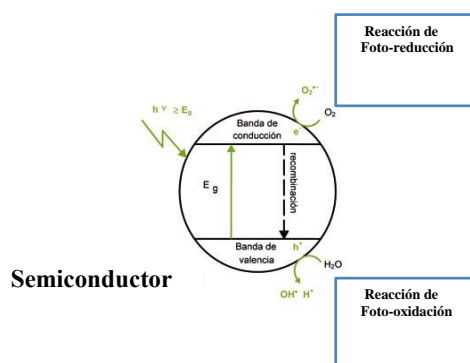


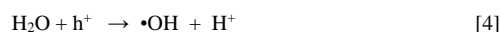
Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de semiconductor sumergida en solución acuosa.

El electrón reacciona con el oxígeno molecular (O₂) dando lugar al anión radical superóxido (•O₂⁻):



El O₂ se reduce por la fotoactivación del electrón cuando éste se encuentra en la banda de conducción. Por lo que al convertirse en una especie reducida y evitar la recombinación de los pares e⁻/h⁺, pasa a formar parte importante en la fotomineralización. El aumento de O₂ disuelto en la superficie produce un aumento en la velocidad de formación del radical hidroxilo.

El hueco (h⁺) dejado por el electrón reacciona con la molécula del agua convirtiéndola en un radical hidroxilo (•OH).



Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

En conjunto el $\bullet\text{O}_2^-$ y $\bullet\text{OH}$ por su elevado poder óxido-reductor, ante la presencia de cualquier molécula contaminante, ya sea esta orgánica o inorgánica, producirán una reacción fotoquímica de óxido-reducción que degradará la molécula contaminante.

Las investigaciones en fotocatalisis heterogénea han experimentado un gran desarrollo y actualmente están centradas en la mejora de la velocidad de reacción y la selectividad, así como en el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes desde el punto de vista energético, es decir, su propósito es extender el rango de absorción de dichos materiales, para obtener un mayor aprovechamiento del espectro de la fuente lumínica.

La fotocatalisis heterogénea tiene diversos campos de aplicación, entre ellos:

- **Descontaminación de aguas:**

En el caso del tratamiento de efluentes líquidos, los procedimientos biológicos convencionales no permiten la eliminación del 100% de los contaminantes presentes en las aguas residuales domésticas o industriales. La normativa, sin embargo, exige su eliminación casi total en la medida en que son críticos para la salud.

Se sabe que los ríos y mares actúan como depuradores naturales de aguas residuales, capaces de degradar muchos compuestos que les llegan. Para ello, combinan, de forma natural, la microfauna del ecosistema y la fotólisis (fragmentación de moléculas utilizando luz) que se produce a través de la radiación solar que incide en estas aguas. Sin embargo, ha aumentado el número de ríos y océanos contaminados a causa de los vertidos que les llegan.

En general, la superación de la capacidad de autodepuración natural de las aguas en ríos y océanos se debe a dos causas fundamentales. Por un lado, al exceso de carga contaminante que anula dicha capacidad de autodepuración; y por el otro, a la presencia de contaminantes, derivados de productos industriales, cuya complejidad estructural hace imposible que se biodegraden (la microfauna de un río, lago o de un sistema biológico de una depuradora convencional no es capaz de eliminarlos). En estos casos, se puede aplicar tratamientos alternativos, como la fotocatalisis.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

La fotocatalisis en aguas (Ai y col. 2015; Borges y col. 2015; He y col. 2016; Jiménez y col. 2015) permite la eliminación de compuestos muy tóxicos en bajas concentraciones y la desinfección del agua. Actualmente existen plantas que operan en depuradoras de aguas residuales o industrias químicas utilizando como fuente de energía lámparas o radiación solar, combinando la fotocatalisis heterogénea con otras técnicas fotoquímicas (Malato y col. 2009).

- **Descontaminación y purificación del aire:**

Los primeros estudios de fotocatalisis en gases (Rao y col. 2012; Sarkar y col. 2015) se dirigieron a su aplicación en atmósferas cerradas (aviones, naves espaciales, etc.). El tratamiento fotocatalítico de este tipo de atmósferas ha supuesto una mejora importante en relación con tratamientos anteriores no fotocatalíticos basados en la adsorción de contaminantes sobre carbón activo. En dichos procesos “no fotocatalíticos” los contaminantes se acumulan en la superficie del carbón activo por adsorción hasta agotarlo, debiendo regenerarse éste periódicamente, de forma que sólo se consigue eliminar el compuesto contaminante del efluente gaseoso pero se acumula en la superficie adsorbente sin llegar a degradarse. Sin embargo, mediante el proceso fotocatalítico se eliminan completamente los compuestos orgánicos contaminantes, por mineralización, neutralizando el efecto perjudicial para el medio ambiente.

En la actualidad, una de sus aplicaciones más interesantes es la eliminación de compuestos tóxicos causantes de malos olores. Las plantas de tratamiento de lodos y de aguas residuales urbanas y/o industriales, emiten olores que causan serias molestias a las personas residentes en las cercanías. Los olores son causados por bajas concentraciones de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, disulfuros y ácido sulfhídrico, y compuestos nitrogenados como aminas y piridinas. Para controlar los olores existen varias tecnologías convencionales bien establecidas que incluyen la adsorción por carbón activado, la biofiltración, la oxidación térmica y la prevención en la formación de estos compuestos. Cada una de estas técnicas tiene una serie de ventajas, desventajas y diferentes costes de aplicación y normalmente resulta también de aplicación ventajosa la fotocatalisis en este área.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

También cabe destacar la aplicación de la fotocatalisis para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Jansson y col. 2016 ; Boyjoo y col. 2017) y para la descomposición fotocatalítica de moléculas de NO_x entre otros (Sun y col. 2015). En el caso de las emisiones gaseosas, la legislación actual es muy restrictiva en cuanto a la emisión de COV (Compuestos Orgánicos Volátiles) y PAH (Hidrocarburos Poliaromáticos), sustancias todas ellas de alta toxicidad. Ninguno de los métodos convencionales es capaz de eliminarlas completamente de las emisiones gaseosas, de modo que la fotocatalisis se presenta como una de las mejores alternativas de futuro.

La oxidación de compuestos orgánicos clorados (CFCs) despierta especial atención desde el punto de vista medioambiental debido a su elevada toxicidad y resistencia a la degradación y efecto medioambiental en la disminución de la capa de ozono. Se vienen aplicando diferentes tecnologías para la eliminación de este tipo de compuestos en fase gas, tales como la absorción, adsorción, condensación, biofiltración e incineración, métodos que han presentado serias dificultades debido a la generación de productos intermedios también tóxicos. Debido a su elevada toxicidad, ha resultado interesante el desarrollo de procesos avanzados de oxidación para la eliminación de dichos compuestos y en concreto el de fotocatalisis (De Richter y Caillol 2011; Tennakone y Wijayantha 2005).

- **Tratamiento pasivo de elementos de arquitectura. Materiales autolimpiables**

La aplicación de nanopartículas fotocatalíticas en materiales de construcción comenzó hace varias décadas. Desde entonces, se han investigado principalmente dos efectos derivados de la actividad fotocatalítica de recubrimientos basados en materiales fotocatalíticos, por una parte el efecto de descontaminación del aire contaminado con los gases que producen el efecto invernadero, y por otra el efecto de auto-limpieza.

Actualmente existen materiales autolimpiantes (Demeestere y col. 2008) basados en materiales fotocatalíticos aplicados a diversos materiales de construcción como puede ser el cemento, la cerámica, el asfalto, etc. Estos materiales se pueden aplicar tanto en interiores (paredes, mobiliario, equipos electrónicos, etc.) como en exteriores (infraestructuras, fachadas, invernaderos, mobiliario urbano, etc.). También se puede aplicar en materiales transparentes como vidrio y plásticos a los que también les confiere

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

la propiedad antiniebla (espejos, escaparates, ventanas, etc.). Esto tiene lugar gracias a dos tipos de mecanismos foto-inducidos que los materiales fotocatalíticos le otorgan al material donde se dispone, la hidrofiliidad fotoinducida y la oxidación fotocatalítica, ambas consecuencia de la foto-generación de pares electrón-hueco y que le confieren al material la propiedad de autolimpieza (Anpo y Takeuchi 2003; Chen y Poon 2009).

Los materiales auto-limpiantes se pueden aplicar también para desinfectar debido al poder bactericida de la fotocátalisis (Chen y col. 2010; Monteiro y col. 2015). La estrategia básica consiste en fijar las bacterias en una superficie fotocatalíticamente activa para su irradiación.

Hoy en día existen en el mercado compañías que comercializan una amplia oferta de productos para la construcción que contienen materiales fotocatalíticos: cementos u otros materiales para su aplicación en elementos externos como fachadas, calles, aceras, cubiertas, etc.

- **Obtención sostenible de hidrógeno (water-splitting)**

El uso de hidrógeno, como sustitutivo de los combustibles fósiles de los cuales dependemos hoy en día, es de gran relevancia en la actualidad. La generación de hidrógeno tiene no sólo importancia ambiental, sino también económica. Se han estudiado diversas técnicas para lograr la producción de hidrógeno como, por ejemplo, la electrólisis, pero no resultan económicamente viables ya que requieren un alto consumo de energía.

Una de las aplicaciones potenciales de la fotocátalisis heterogénea es la obtención de hidrógeno mediante la reacción de ruptura fotocatalítica de agua, “water-splitting” (Wang y col. 2009; Liao y col. 2012; Melián y col. 2013; McCullagh y col. 2011). El hidrógeno resultante puede ser utilizado en pilas de combustible para generar energía dando como producto final de nuevo agua, reduciendo las emisiones de CO₂ y siendo por tanto una solución alternativa en el campo del desarrollo de las energías renovables para afrontar la demanda energética actual.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

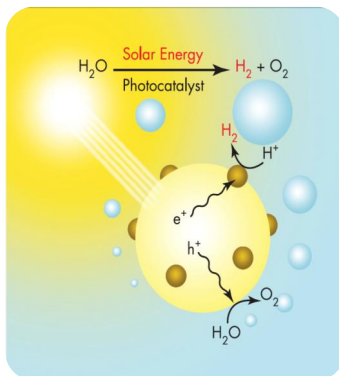
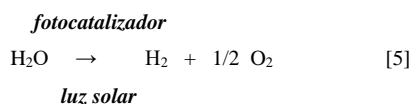


Figura 2. Proceso fotocatalítico de ruptura del agua mediante “water-splitting”.

Actualmente se está desarrollando el campo de investigación de la obtención fotocatalítica de hidrógeno mediante “water-splitting” como una manera limpia y renovable de generar hidrógeno haciendo uso de luz solar. Se han hecho muchos intentos para desarrollar fotocatalizadores que sean eficientes no sólo bajo radiación UV sino también bajo luz visible para poder utilizar eficientemente la energía solar. En este sentido, los fotocatalizadores estudiados hasta el momento tienen ciertas limitaciones y se estudian actualmente modificaciones que permitan utilizarlos con luz solar (Ma y col. 2015; He y col. 2017).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

1.3. MATERIALES FOTOCATALÍTICOS

Para elegir un material fotocatalítico adecuado hay que tener en cuenta las características intrínsecas del catalizador así como la cantidad empleada.

La velocidad de una reacción fotocatalítica es directamente proporcional a la cantidad de fotocatalizador empleada. Sin embargo, a partir de una cierta cantidad de catalizador se observa que la velocidad de reacción es independiente (Abu Tariq y col. 2008; Konstantinou y Albanis 2004; Mahalakshmi y col. 2009; Grzechulska y Morawski 2002; Neppolian y col. 2002). Esto es debido a que a partir de una determinada cantidad de fotocatalizador, los fenómenos de dispersión y apantallamiento de la radiación, debidos a la presencia de las partículas en suspensión, comienzan a hacerse significativos, impidiendo la completa iluminación del fotocatalizador sólido. Teniendo en cuenta esto, se ha de trabajar con la cantidad óptima de catalizador en la que todas las partículas están expuestas a la luz.

Las características intrínsecas que debe presentar un fotocatalizador son las siguientes:

- **Propiedades cristalinas:** influyen principalmente sobre la generación de pares e^-/h^+ y su disponibilidad. Destacan el grado de cristalinidad del material, las fases cristalinas presentes y la proporción de cada una de ellas, así como el tamaño de los cristales (Tanaka y col. 1991). La presencia de defectos en la estructura cristalina disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, pues favorece los procesos de recombinación electrón-hueco (Landsberg 1992).
- **Propiedades texturales:** afectan fundamentalmente a la eficiencia del contacto entre el fotocatalizador y el contaminante. La eficiencia del proceso fotocatalítico aumenta al aumentar el área superficial del catalizador, depende de la distribución de las partículas y de la forma en la que incide la luz sobre ellas.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

El proceso de fotocatalisis de un contaminante depende de la cantidad de moléculas adsorbidas de éste en la superficie del fotocatalizador, por lo que la mayoría de las reacciones fotocatalíticas presentan una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = \frac{kKC}{1 + \sum KiCi} \quad [6]$$

siendo r la velocidad de la reacción fotocatalítica, i cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, k y K las constantes cinética y de equilibrio de los procesos de fotocatalisis y adsorción, respectivamente, y C la concentración de la especie que se fotodegrada. De acuerdo con esta ecuación cinética, a medida que aumenta la concentración del contaminante se produce una transición gradual desde un comportamiento de orden uno a otro de orden cero. Los valores de las constantes k y K están influenciados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, tipo de catalizador, etc.) así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química).

En los procesos fotocatalíticos, en determinadas condiciones experimentales, la expresión de Langmuir-Hinshelwood se puede aproximar a una cinética de pseudo-primer orden:

$$r = k_{app} C \quad [7]$$

Siendo r la velocidad del proceso fotocatalítico, k_{app} la constante cinética aparente de pseudo-primer orden del proceso fotocatalítico y C la concentración de la especie a degradar.

La intensidad de la radiación que incide sobre el catalizador influye en la velocidad de la reacción fotocatalítica tal y como se muestra en la Figura 3.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

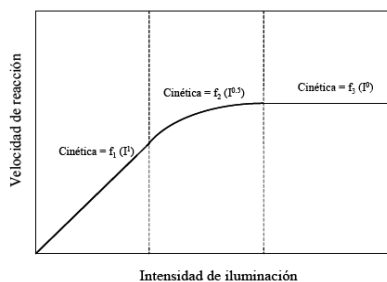


Figura 3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

Cuando se produce un cambio en el orden parcial de la reacción con respecto a la intensidad de la radiación incidente, del 1 al 0.5, significa que se produce una recombinación entre los electrones de la banda de valencia y los huecos de la banda de conducción, limitándose el aprovechamiento de los fotones disponibles. Si el orden pasa a ser 0, implica que el sustrato no puede generar más pares aunque se siga aumentando la radiación, de modo que esto dará lugar a que la velocidad de reacción sea independiente de la intensidad de radiación (Al-Sayyed y col. 1991).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

1.3.1. El TiO_2 como fotocatalizador

Uno de los fotocatalizadores más utilizados para diferentes aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea, es el TiO_2 , debido a su alta estabilidad química, bajo coste, su alto poder oxidante y su inocuidad (Miranda-García y col. 2014; Saggiaro y col. 2014; Márquez y col. 2014; Fisher y col. 2013; Prieto-Rodríguez y col. 2012; Venieri y col. 2014; Podporska-Carroll y col. 2015). Cabe destacar que de las cuatro estructuras poliformas presentes en la naturaleza: anatasa, brookita, rutilo y TiO_2 monoclinico, las que presentan una mayor actividad fotocatalítica son las fases anatasa y rutilo, (Figura 4), (Yang y col. 2009).

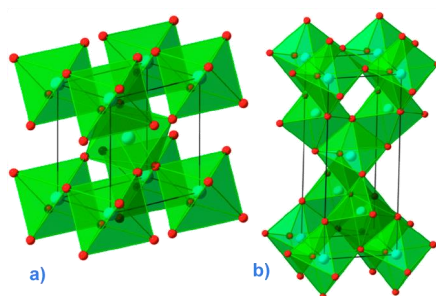


Figura 4. Estructuras cristalinas del a) Rutilo y de la b) Anatasa.

La fotocatálisis empleando como material fotocatalítico el TiO_2 presenta una serie de ventajas que se enumeran a continuación:

- Se trata de un proceso de bajo coste energético porque se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Posee un alto poder oxidante pudiendo degradar mezclas de contaminantes, metales pesados y compuestos difícilmente tratables con otros métodos como: pesticidas, colorantes, etc.
- Los contaminantes se eliminan directamente del medio sin necesidad de extracción previa.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Se consigue la mineralización total de los contaminantes, transformándolos en compuestos inocuos. Por ejemplo, en el caso de sustancias orgánicas, los subproductos obtenidos son agua, CO₂, y ácidos simples inorgánicos.
- Se puede llevar a cabo simultáneamente descontaminación, desinfección y autolimpieza.
- Para llevar a cabo la degradación fotocatalítica únicamente es necesario el catalizador (TiO₂) y el O₂ del aire como oxidante.
- Es una técnica que se puede combinar con otros tratamientos.

También presenta algunos inconvenientes:

- En general, es un proceso global lento.
- Se pueden formar productos parcialmente oxidados.
- Existe la posibilidad de que se desactive el fotocatalizador.
- Intervienen multitud de factores en el proceso fotocatalítico, lo que dificulta el análisis del proceso y la comparación de resultados. Se debe estudiar particularmente cada caso.

La utilización de nanopartículas cristalinas de dióxido de titanio, desde el punto de vista de la fotocatalisis, aporta numerosas ventajas, y prueba de ello es que varios de los dióxidos de titanio disponibles comercialmente, como el clásico P25 de la compañía Degussa, están constituidos por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm. El band-gap de la anatasa es de 3.2 eV que permite el uso de una gran variedad de lámparas comerciales como fuentes de excitación. La forma rutilo posee un band-gap más pequeño, 3.0 eV.

Sin embargo, el aprovechamiento que hace el TiO₂ del espectro solar que alcanza la superficie terrestre es relativamente bajo por lo que existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, entre las que destacan: acoplamiento de semiconductores, empleo del TiO₂ soportado y dopaje del TiO₂. Estas modificaciones mejoran el comportamiento del TiO₂ ya que actúan aumentando la separación entre cargas y ampliando el espectro de absorción de la radiación.

Actualmente está en auge una nueva forma de mejora del comportamiento del TiO₂ al combinarlo con materiales luminiscentes que exhiben fenómenos de conversión

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

de energía infrarroja a visible y ultravioleta denominados fenómenos de “up-conversion”. Esta habilidad para aprovechar rangos espectrales hasta ahora desaprovechados de la radiación solar, permite convertirla en la necesaria radiación UV-azul que satisface el requerimiento energético (superando el “band-gap”) del TiO_2 y otros semiconductores para aumentar su acción fotocatalítica, como una aproximación complementaria y puramente fotónica al problema (Khnyzer y col. 2012). En este sentido, Li y col. (2010), han explorado un nuevo fotocatalizador con intervalo de absorción cercano al rojo combinando el semiconductor de CdS con un material “up-conversor” optimizado para la degradación de la Rodamina B y el Azul de Metileno. Asimismo Wang y col. (2006), han investigado la degradación del colorante Violeta de Etilo usando luz visible bajo la presencia de un catalizador de TiO_2 rutilo dopado con agentes “up-conversores” basados en tierras raras. Cabe también mencionar los trabajos sobre actividad fotocatalítica bajo radiación visible con nanocristales de TiO_2 dopados con tierras raras, como los de Feng y col. (2008) y más recientemente los de Obregón y col. (2012).

Estos materiales poseen luminiscencia debido a la presencia de impurezas o iones ópticamente activos, que se introducen en la matriz inactiva de un óxido aislante o un semiconductor de banda ancha a modo de dopantes. La introducción de estos iones permite conseguir nuevos niveles de energía en la energía gap del material, produciéndose así nuevas bandas de absorción y emisión. Normalmente, los dopantes son elementos del grupo de transición, entre los que se incluyen las tierras raras.

Las tierras raras son elementos del bloque "f" de la tabla periódica, también conocidos como lantánidos, que van del lantano al lutecio, además de escandio e itrio. Estos dos últimos elementos se denominan tierras raras por razones históricas, ya que se suelen encontrar mezclados con los lantánidos en los minerales de tierras raras y además muestran propiedades químicas similares. El estado de oxidación habitual de estos elementos suele ser divalente o trivalente. Tienen radios iónicos muy parecidos y muestran comportamientos químicos igualmente parecidos que hace difícil su separación. Aunque el nombre de "tierras raras" podría llevar a la conclusión de que se trata de elementos con escasa abundancia en la corteza terrestre, esto no es así. Algunos elementos, como el cerio, el itrio y el neodimio son más abundantes que el plomo, y el tulio, aun siendo el más escaso, es más abundante que el oro o el platino. Deben su nombre al químico finlandés Johan Gadolin, quien en 1794, aisló una «tierra» a la que denominó

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

itria, obtenida a partir de unos minerales encontrados en la localidad de Ytterby próxima a Estocolmo. El término "rara" surgió ante la dificultad de separar los elementos constituyentes de los minerales, que eran raramente utilizados para algo. La parte "tierra" en el nombre es una antigua denominación para los óxidos. Los principales minerales de las tierras raras son bastnasita, didimio, monazita y loparita.

Es importante destacar que los iones lantánidos presentan una serie de particularidades debidas a que los electrones de la capa interna 4f están desapareados, generando momentos magnéticos elevados responsables de las complejas estructuras de niveles de energía, así como de las propiedades ópticas y paramagnéticas que presentan.

La particular estructura de los niveles de energía de los iones lantánidos y el largo tiempo de vida de sus estados excitados da lugar a los estados metaestables, debido a las transiciones f - f dipolares eléctricas parcialmente permitidas en este tipo de iones. Esta propiedad hace que los lantánidos sean utilizados como dopantes en la fabricación de láseres y materiales luminiscentes eficientes a varias longitudes de onda.

En general las propiedades ópticas de las tierras raras tienen un gran interés en láseres de estado sólido y compactos operativos en la zona visible (Joubert 1999), contadores cuánticos infrarrojos (Chivian y col. 1979), fósforos o visualizadores de color (Suyver y col. 2005), dispositivos ópticos de almacenamiento de datos de gran capacidad, sensores y biosensores, visores de láser infrarrojo, fabricación de equipos de rayos X, lámparas fluorescentes, comunicaciones ópticas, amplificadores ópticos, aplicaciones de impresión con tinta de seguridad, etc.

En particular, los materiales co-dopados con iones $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ presentan interés como sistemas eficaces de conversión de energía infrarroja a visible ("up-conversion"), de cara a la generación de luz blanca bajo excitación infrarroja mediante la emisión simultánea en las regiones azul, verde y roja del espectro (RGB). En este sentido, los iones Yb^{3+} absorben eficientemente la radiación infrarroja, y posteriormente la transfieren a los iones Er^{3+} , Ho^{3+} y Tm^{3+} , dando lugar a las emisiones por "up-conversion" rojas, verdes, azules y hasta UV.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

En la Figura 5 se describen los diferentes procesos de conversión de fotones por “up-conversion”. En el proceso de “up-conversion” dos fotones de baja energía se combinan dando lugar a un fotón de alta energía, mediante diferentes mecanismos de absorción y transferencia. El mecanismo de absorción de estado fundamental (GSA) / absorción de estado excitado (ESA), consiste en la excitación de un ion del nivel fundamental a un nivel de energía más alta pasando por un nivel de energía intermedio meta-estable, para luego caer al nivel fundamental emitiendo luz, mientras que en el mecanismo de transferencia de energía (ET), un ion que se encuentra en un estado excitado transfiere su energía a otro ion que se encuentra excitado en un nivel cercano al primero. El primer ion decae sin emitir radiación a un nivel inferior y el segundo es excitado a un nivel superior desde donde dará lugar a la emisión de “up-conversion”.

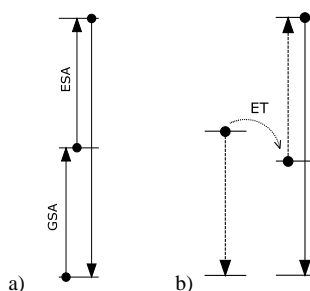


Figura 5. Procesos de conversión de fotones por “up-conversion”: a) mecanismo de absorción de estado fundamental (GSA) y estado excitado (ESA) y b) transferencia de energía entre iones luminiscentes.

El iterbio (Yb) es un candidato idóneo para inducir los procesos de up-conversion, pues actúa como una eficiente “antena colectora” (debido a su gran capacidad de absorción, como puede verse en el área encerrada bajo su banda de absorción centrada en el NIR, en torno a 980 nm, (Figura 6), de la extensa cola infrarroja de longitudes de onda larga de la luz solar, para convertirla en radiación azul-UV, por medio de procesos de “up-conversion” pudiendo transmitir su energía a los elementos de tierras raras como son el Tm y el Er en este caso.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

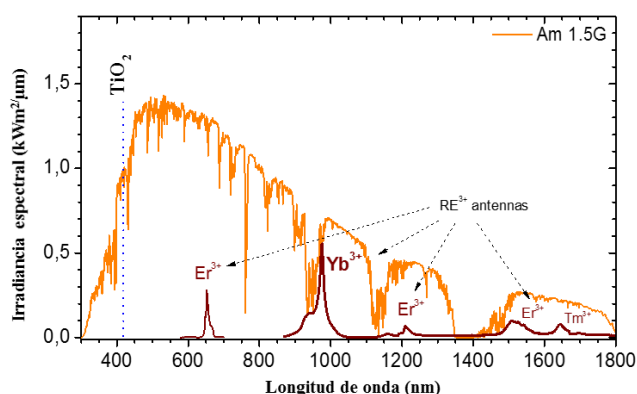


Figura 6. Espectro de irradiación solar (AM 1.5G) con principales bandas de absorción de las tierras raras (Yb-Er-Tm).

En esta memoria de Tesis Doctoral se presentará el estudio de un material luminiscente dopado con tierras raras como técnica para mejorar la eficiencia del fotocatalizador TiO_2 activado por la luz solar. El material luminiscente empleado es el ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$), que es un vidrio compuesto por fluoruros, dopado con tierras raras (Yb-Er-Tm), para absorber la región infrarroja no aprovechada de la radiación solar incidente y convertirla en fotones UV-azul extra que pueden ser utilizados por los semiconductores fotocatalíticos (Méndez-Ramos y col. 2013; Obregón y Colón 2012; Wang y col. 2014).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

1.3.2. Composites de nitruro de carbono grafítico como fotocatalizadores

En los últimos años, los materiales poliméricos de nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) han sido objeto de numerosos estudios debido a que son químicamente inertes, tienen una gran estabilidad en condiciones ambientales (Thomas y col. 2008; Yang y col. 2014) y poseen unas propiedades electrónicas interesantes (Yang y col. 2014). Estas propiedades permiten su potencial uso en fotocatálisis heterogénea (Wang y col. 2011), “water-splitting” (Wang y col. 2015; Chen y col. 2015; Han y col. 2015; Martín-Ramos y col. 2015) y celdas solares (Hu y col. 2014; Di Noto y Negro 2010; Katsumata y col. 2013), entre otras aplicaciones. Se trata de materiales formados únicamente por C y N y un contenido residual de hidrógeno, cuya estructura general se muestra en la Figura 7, (Zhang y col. 2013).

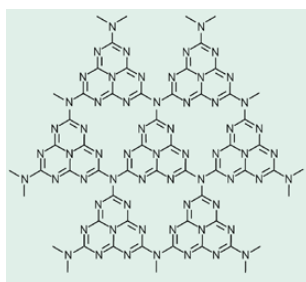


Figura 7. Estructura del $g-C_3N_4$.

Los compuestos de $g-C_3N_4$ permiten hacer uso de la parte visible del espectro solar, la cual representa alrededor del 43% de la radiación solar global. Sin embargo, a pesar de su buen comportamiento en el visible, este polímero tiende a presentar altas velocidades de recombinación de pares de electrón-hueco, limitando así sus aplicaciones prácticas. Con el fin de eliminar estas restricciones y mejorar sus propiedades fotocatalíticas, se han presentado varias estrategias, entre las que está la combinación del $g-C_3N_4$ con óxidos metálicos, en los que el metal tiene una capa d completa (por ejemplo, Bi_2O_3 , In_2O_3 o Ga_2O_3) u óxidos metálicos complejos que contienen cationes de d^0 y/o d^{10} (como niobatos, vanadatos, tungstatos, titanatos, tantalatos y germanatos) (Tong y col. 2012;

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Huang y col. 2013). Estos óxidos metálicos u óxidos metálicos complejos mejoran la absorción en la región de luz visible. En esta Tesis Doctoral se presentará el estudio de diferentes composites de nitruro de carbono grafitico, carbón (coke)/g-C₃N₄, Bi₂WO₆/g-C₃N₄ y Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ con objeto de mejorar la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄.

1.3.3. *Materiales volcánicos naturales como fotocatalizadores*

Muchas investigaciones se han centrado en la búsqueda de soportes naturales para inmovilizar el TiO₂ o en la utilización de estos como fotocatalizadores. Se han estudiado, entre otros materiales, las zeolitas (Li y col. 2005; HUANG y col. 2004), cenizas volcánicas como la pumita (Chuan y col. 2004) o picón negro (Borges y col. 2014). Las cenizas volcánicas negras son materiales naturales de origen volcánico presentes abundantemente en los suelos de las Islas Canarias. Este material natural está constituido principalmente por labradorita, augita, hornblenda de magnesio ferroso y titanomagnetita. Se ha demostrado que este material absorbe a longitudes de onda más largas que el TiO₂, en el rango del visible-infrarrojo cercano (400-900 nm), (Borges y col. 2016). Se trata de un material natural con una alta capacidad de adsorción (Esparza y col. 2010) que favorece la transferencia de materia y la separación de los pares electrón-hueco en el proceso fotocatalítico (Dong y col. 2015). Las cenizas volcánicas son atractivas por su alta área superficial, así como por su bajo coste. Se ha comprobado que se puede utilizar como fotocatalizador o soporte fotocatalítico con la ventaja de poder ser utilizada en partículas de gran tamaño evitando el uso del catalizador en forma de polvo, presentando un tamaño de partícula óptima para poder separarse fácilmente en determinados tratamientos fotocatalíticos, por ejemplo para la descontaminación de aguas.

En esta Tesis Doctoral se estudiará la posibilidad de utilizar cenizas volcánicas negras como fotocatalizador configurando un lecho fotocatalítico de funcionamiento continuo capaz de degradar contaminantes presentes en agua utilizando la luz solar.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

1.4. LA LUZ SOLAR COMO FUENTE DE ENERGÍA PARA LA FOTOCATÁLISIS

Las fuentes de luz utilizadas en los procesos fotocatalíticos incluyen tanto la luz artificial, mediante el uso de lámparas (mercurio, xenón, lámparas negras, UVA, etc.), como la luz solar mediante foto-reactores configurados a su vez como colectores solares. En el laboratorio esta tecnología se ha desarrollado con mucho éxito utilizando lámparas de luz artificial, sin embargo, con la utilización de la luz solar el proceso se puede hacer sostenible, muy viable y de bajo coste, además de ser eficiente a temperatura ambiente y a pH neutro.

La radiación solar se define como el flujo de energía que recibimos del sol en forma de ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias, luz visible, ultravioleta e infrarrojo. En la Figura 8 se muestra el espectro estándar de la radiación solar directa que incide sobre la superficie terrestre (Fang 2013).

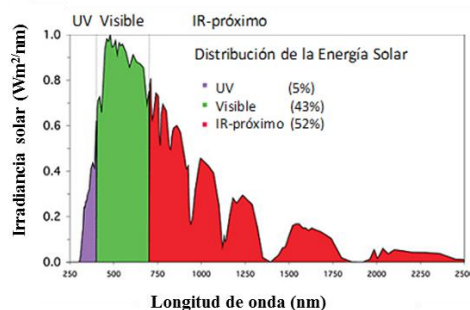


Figura 8. Espectro de irradiancia solar

La radiación global que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina radiación directa, mientras que la que ha sido desviada, pero también alcanza la superficie terrestre se denomina radiación difusa, la suma de ambas es lo que se conoce como radiación solar global (RSG). Del total de la energía asociada a la radiación solar, aproximadamente un 5% corresponde al ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm), un 43% a la luz visible ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700$ nm) y el 52% restante corresponde al infrarrojo ($\lambda \geq 700$ nm). La cantidad de radiación que alcanza la superficie de la tierra depende de,

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

entre otras variables, el ángulo cenital solar (ACS) y la altura sobre el nivel del mar. Las condiciones óptimas de radiación se dan a mayor altitud, donde existen mejores condiciones atmosféricas libres de filtros solares y para ángulos cenitales pequeños, cerca del mediodía solar.

Hoy en día, el desarrollo de nuevos materiales fotocatalizadores persigue el que éstos sean capaces de aprovechar la máxima cantidad de radiación del espectro solar.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Bibliografía:

- Abu Tariq, M., Faisal, M., Saquib, M., Muneer, M. 2008. 'Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor', *Dyes and Pigments*, 76: 358-65.
- Ai, B., Duan, X., Sun, H., Qiu, X., Wang, S. 2015. 'Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water', *Catalysis Today*.
- Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.-C., y Pichat, P. 1991. 'Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58: 99-114.
- Anastas, P. T., Warner, J. C. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice* (Oxford University Press).
- Anpo, M., Takeuchi, M. 2003. 'The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation', *Journal of Catalysis*, 216: 505-16.
- Borges, M. E., García, D., Hernández, T., Ruiz-Morales, J., Esparza, P. 2015. 'Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration', *Catalysts*, 5: 77-87.
- Borges, M. E., Alvarez-Galván, M. C., Esparza, P., Medina, E., Martín-Zarza, P., Fierro, J. L. G. 2008. 'Ti-containing volcanic ash as photocatalyst for degradation of phenol', *Energy and Environmental Science*, 1: 364-69.
- Borges, M. E., Hernández, T., Esparza, P. 2014. 'Photocatalysis as a potential tertiary treatment of urban wastewater: New photocatalytic materials', *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16: 431-36.
- Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D., Esparza, P. 2016. 'Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment', *Solar Energy*, 135: 527-35.
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., Wang, S. 2017. 'A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design', *Chemical Engineering Journal*, 310, Part 2: 537-59.
- Braslavsky, S. E. 2007. 'Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006)', *Pure and Applied Chemistry*, 79.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Chen, C.-Y., Wu, L.-C., Chen, H.-Y., Chung, Y.-C. 2010. 'Inactivation of Staphylococcus aureus and Escherichia coli in Water Using Photocatalysis with Fixed TiO₂', *Water, Air, & Soil Pollution*, 212: 231-38.
- Chen, J., Poon, C.-s. 2009. 'Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications', *Building and Environment*, 44: 1899-906.
- Chen, X., Tan, P., Zhou, B., Dong, H., Pan, J., Xiong, X. 2015. 'A green and facile strategy for preparation of novel and stable Cr-doped SrTiO₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity', *Journal of Alloys and Compounds*, 647: 456-62.
- Chivian, J. S., Case, W. E., Eden, D. D. 1979. 'The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺ - based infrared quantum counters', *Applied Physics Letters*, 35: 124-25.
- Chuan, X.-Y., Hirano, M., Inagaki, M. 2004. 'Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 51: 255-60.
- De Richter, R., Cailloil, S. 2011. 'Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12: 1-19.
- Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A., Van Langenhove, H. 2008. 'Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂', *Building and Environment*, 43: 406-14.
- Di Noto, V., Negro, E. 2010. 'Development of nano-electrocatalysts based on carbon nitride supports for the ORR processes in PEM fuel cells', *Electrochimica Acta*, 55: 7564-74.
- Dong, S., Zhang, X., He, F., Dong, S., Zhou, D., Wang, B. 2015. 'Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange over spherical activated carbon-supported and Er³⁺: YAlO₃-doped TiO₂ in a fluidized bed', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90: 880-87.
- Esparza, P., Borges, M. E., Díaz, L. 2010. 'Studies in a Fixed-Bed Photocatalytic Reactor System Using Natural Materials for Degradation of a Dye Contaminant in Water', *Water, Air, & Soil Pollution*, 218: 549-55.
- Fang, Z. 2013. *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Feng, G., Liu, S., Xiu, Z., Zhang, Y., Yu, J., Chen, Y., Wang, P., Yu, X. 2008. 'Visible Light Photocatalytic Activities of TiO₂ Nanocrystals Doped with Upconversion Luminescence Agent', *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 13692-99.
- Fisher, M. B., Keane, D. A., Fernández-Ibáñez, P., Colreavy, J., Hinder, S. J., McGuigan, K. G., Pillai, S. C. 2013. 'Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination', *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131: 8-13.
- Fox, M. A. 1986. 'Charge Injection into Semiconductor Particles — Importance in Photocatalysis.' in Ezio Pelizzetti and Nick Serpone (eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis* (Springer Netherlands: Dordrecht).
- Fujishima, A., Honda, K. 1972. *Nature*, 238: 37.
- Grzechulska, J., Morawski, A. W. 2002. 'Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide', *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 45-51.
- Han, Q., Zhao, F., Hu, C., Lv, L., Zhang, Z., Chen, N., Qu, L. 2015. 'Facile production of ultrathin graphitic carbon nitride nanoplatelets for efficient visible-light water splitting', *Nano Research*, 8: 1718-28.
- He, J., Sun, H., Indrawirawan, S., Duan, X., Tade, M. O., Wang, S. 2015. 'Novel polyoxometalate/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for degradation of dyes and phenolics', *Journal of Colloid and Interface Science*, 456: 15-21.
- He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. H., Langenhoff, A. A. M. 2016. 'Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 182: 132-41.
- He, Z., Fu, J., Cheng, B., Yu, J., Cao, S. 2017. 'Cu₂(OH)₂CO₃ clusters: Novel noble-metal-free cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting', *Applied Catalysis B: Environmental*, 205: 104-11.
- Hu, S., Ma, L., You, J., Li, F., Fan, Z., Lu, G., Liu, D., Gui, J. 2014. 'Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus', *Applied Surface Science*, 311: 164-71.
- Huang, H., He, Y., Lin, Z., Kang, L., Zhang, Y. 2013. 'Two Novel Bi-Based Borate Photocatalysts: Crystal Structure, Electronic Structure, Photoelectrochemical Properties, and Photocatalytic Activity under Simulated Solar Light Irradiation', *The Journal of Physical Chemistry C*, 117: 22986-94.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Huang, M., Xu, C., Wang, L., Lin, J., Wu, J. 2004. 'Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-loaded natural zeolite', *Acta Mineralogica Sinica*, 4: 002.
- Jansson, I., Kobayashi, K., Hori, H., Sánchez, B., Ohtani, B., Suárez, S. 2016. 'Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC', *Catalysis Today*, 10.1016/j.cattod.2016.11.041.
- Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., Sánchez Pérez, J. A. 2015. 'Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90: 149-57.
- Joubert, M.-F. 1999. 'Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials', *Optical Materials*, 11: 181-203.
- Katsumata, K., Motoyoshi, R., Matsushita, N., Okada, K. 2013. 'Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄/WO₃) composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas', *J Hazard Mater*, 260: 475-82.
- Khan, R., Shamsi Hassan, M., Uthirakumar, P., Yun, J. H., Khil, M. S., Lee, I. H. 2015. 'Facile synthesis of ZnO nanoglobules and its photocatalytic activity in the degradation of methyl orange dye under UV irradiation', *Materials Letters*, 152: 163-65.
- Khayzer, R. S., Blumhoff, J., Harrington, J. A., Haefele, A., Deng, F., Castellano, F. N. 2012. 'Upconversion-powered photo-electrochemistry', *Chemical Communications*, 48: 209-11.
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. 2004. 'TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review', *Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 1-14.
- Landsberg, P. T. 1992. *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press: Cambridge).
- Lawless, D., Serpone, N., Meisel, D. 1991. 'Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study', *The Journal of Physical Chemistry*, 95: 5166-70.
- Li, C., Wang, F., Zhu, J., Yu, J. C. 2010. 'NaYF₄:Yb,Tm/CdS composite as a novel near-infrared-driven photocatalyst', *Applied Catalysis B: Environmental*, 100: 433-39.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Li, F., Jiang, Y., Yu, L., Yang, Z., Hou, T., Sun, S. 2005. 'Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO₂', *Applied Surface Science*, 252: 1410-16.
- Liao, C. H., Huang, C. W., Wu, J. C. S. 2012. 'Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting', *Catalysts*, 2: 490-516.
- Ma, G., Hisatomi, T., Domen, K. 2015. 'Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Solar Water Splitting.' in Elena A. Rozhkova and Katsuhiko Ariga (eds.), *From Molecules to Materials: Pathways to Artificial Photosynthesis* (Springer International Publishing: Cham).
- Mahalakshmi, M., Vishnu Priya, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. 2009. 'Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO₂ and H β zeolite-supported TiO₂', *Journal of Hazardous Materials*, 161: 336-43.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. 'Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends', *Catalysis Today*, 147: 1-59.
- Márquez, G., Rodríguez, E. M., Maldonado, M. I., Álvarez, P. M. 2014. 'Integration of ozone and solar TiO₂-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater', *Separation and Purification Technology*, 136: 18-26.
- Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., Dante, R. C., Vaquero, F., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G. 2015. 'A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 7273-81.
- Matthews, R. W. 1988. 'Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide', *Journal of Catalysis*, 111: 264-72.
- McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., Robertson, P. K. J. 2011. 'Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86: 1002-17.
- Melián, E. P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. M. D., Navío, J. A., Hevia, D. F., Peña, J. P. 2013. 'Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts', *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 2144-55.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Méndez-Ramos, J., Acosta-Mora, P., Ruiz-Morales, J. C., Hernández, T., Borges, M. E., Esparza, P. 2013. 'Turning into the blue: Materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonics', *RSC Advances*, 3: 23028-34.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, M. I., Malato, S., Sánchez, B. 2014. 'Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water', *Catalysis Today*, 230: 27-34.
- Monteiro, R. A. R., Miranda, S. M., Vilar, V. J. P., Pastrana-Martínez, L. M., Tavares, P. B., Boaventura, R. A. R., Faria, J. L., Pinto, E., Silva, A. M. T. 2015. 'N-modified TiO₂ photocatalytic activity towards diphenhydramine degradation and Escherichia coli inactivation in aqueous solutions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 162: 66-74.
- Muthulingam, S., Lee, I. H., Uthirakumar, P. 2015. 'Highly efficient degradation of dyes by carbon quantum dots/N-doped zinc oxide (CQD/N-ZnO) photocatalyst and its compatibility on three different commercial dyes under daylight', *Journal of Colloid and Interface Science*, 455: 101-09.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. 2002. 'Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes', *Journal of Hazardous Materials*, 89: 303-17.
- Obregón, S., Colón, G. 2012. 'Evidence of upconversion luminescence contribution to the improved photoactivity of erbium doped TiO₂ systems', *Chemical Communications*, 48: 7865-67.
- Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N. 1991. 'Photocatalyzed destruction of water contaminants', *Environmental Science & Technology*, 25: 1522-29.
- Podporska-Carroll, J., Panaitescu, E., Quilty, B., Wang, L., Menon, L., Pillai, S. C. 2015. 'Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes', *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177: 70-75.
- Prieto-Rodríguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P., Agüera, A., Blanco, J., Malato, S. 2012. 'Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents', *Applied Catalysis B: Environmental*, 128: 119-25.
- Rammohan, G., Nadagouda, M. N. 2013. 'Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: A review', *Current Organic Chemistry*, 17: 2338-48.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Rao, N. N., Chaturvedi, V., Li Puma, G. 2012. 'Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater', *Chemical Engineering Journal*, 184: 90-97.
- Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Tototzintle, M. J., Maldonado, M. I., Correia, F. V., Moreira, J. C. 2014. 'Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO₂. Influence of photogenerated species', *Environmental science and pollution research international*, 21: 12112-21.
- Sarkar, S., Chakraborty, S., Bhattacharjee, C. 2015. 'Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR)', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121: 263-70.
- Song, Y., Xu, H., Yan, J., Wang, C., Cai, G., Li, H., Lei, Y. 2014. 'Preparation, characterization and photocatalytic activity of AgBr/BiVO₄ composite photocatalyst', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14: 6816-23.
- Sun, Y., Xiong, T., Ni, Z., Liu, J., Dong, F., Zhang, W., Ho, W.-K. 2015. 'Improving g-C₃N₄ photocatalysis for NO_x removal by Ag nanoparticles decoration', *Applied Surface Science*, 358, Part A: 356-62.
- Suyver, J. F., Aebischer, A., Biner, D., Gerner, P., Grimm, J., Heer, S., Krämer, K. W., Reinhard, C., Güdel, H. U. 2005. 'Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion', *Optical Materials*, 27: 1111-30.
- Tanaka, K., Capule, M. F. V., Hisanaga, T. 1991. 'Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action', *Chemical Physics Letters*, 187: 73-76.
- Tennakone, K., Wijayantha, K. G. U. 2005. 'Photocatalysis of CFC degradation by titanium dioxide', *Applied Catalysis B: Environmental*, 57: 9-12.
- Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. O., Schlögl, R., Carlsson, J. M. 2008. 'Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts', *Journal of Materials Chemistry*, 18: 4893-908.
- Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., Ye, J. 2012. 'Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges', *Advanced Materials*, 24: 229-51.
- Venieri, D., Fraggadaki, A., Kostadima, M., Chatzisyneon, E., Binas, V., Zachopoulos, A., Kiriakidis, G., Mantzavinos, D. 2014. 'Solar light and metal-doped TiO₂ to

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance', *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155: 93-101.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., Leng, L., Li, H. 2015. 'Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal', *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175: 445-54.
- Wang, J., Zhang, G., Zhang, Z., Zhang, X., Zhao, G., Wen, F., Pan, Z., Li, Y., Zhang, P., Kang, P. 2006. 'Investigation on photocatalytic degradation of ethyl violet dyestuff using visible light in the presence of ordinary rutile TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent', *Water Research*, 40: 2143-50.
- Wang, W., Huang, W., Ni, Y., Lu, C., Xu, Z. 2014. 'Different upconversion properties of β -NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive TiO₂', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6: 340-48.
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K., Antonietti, M. 2009. 'A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light', *Nature Materials*, 8: 76-80.
- Wang, Y., Ibad, M. F., Kosslick, H., Harloff, J., Beweries, T., Radnik, J., Schulz, A., Tschierlei, S., Lochbrunner, S., Guo, X. 2015. 'Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides', *Microporous and Mesoporous Materials*, 211: 182-91.
- Wang, Y., Li, H., Yao, J., Wang, X., Antonietti, M. 2011. 'Synthesis of boron doped polymeric carbon nitride solids and their use as metal-free catalysts for aliphatic C-H bond oxidation', *Chemical Science*, 2: 446-50.
- Yang, M., Hu, S., Li, F., Fan, Z., Wang, F., Liu, D., Gui, J. 2014. 'The influence of preparation method on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/WO₃ composite photocatalyst', *Ceramics International*, 40: 11963-69.
- Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G., Liu, J. 2009. 'Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: A review', *Journal of Power Sources*, 192: 588-98.
- Zhang, Y., Pan, Q., Chai, G., Liang, M., Dong, G., Zhang, Q., Qiu, J. 2013. 'Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine', *Scientific Reports*, 3: 1943.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

2.- Justificación

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

39 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

39 / 119

2. Justificación de la unidad temática de los artículos

La presente memoria se presenta mediante la modalidad de compendio de publicaciones de los artículos científicos siguientes:

1º) "**Photocatalytic activities of coke carbon/g-C₃N₄ and Bi metal/Bi mixed oxides/ g-C₃N₄ nano hybrids for the degradation of pollutants in wastewater**".

Science and Technology of Advanced Materials, 2016 vol. 17, no. 1, 659–668.

2º) "**Solar degradation of contaminants in water: TiO₂ solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials**".

Solar Energy Materials & Solar Cells 155 (2016) 194–201.

3º) "**Solar photocatalysis at semi-pilot scale: wastewater decontamination in a packed-bed photocatalytic reactor system with a visible-solar-light-driven photocatalyst**".

Clean Technologies and Environmental Policy DOI 10.1007/s10098-016-1312-y, publication date : 24-11-2016.

En todos ellos se llevan a cabo estudios en el área de fotocatalisis heterogénea con una aplicación medioambiental, concretamente destinados a su potencial aplicación para la descontaminación de aguas residuales. Además todos ellos tienen como objetivo el posible desarrollo de procesos sostenibles de descontaminación que permitan utilizar la energía solar para llevar a cabo transformaciones químicas que den lugar a la eliminación de contaminantes, englobándose además todos ellos dentro de la unidad temática de la denominada Química Verde.

En el primer artículo se estudia la actividad fotocatalítica de diferentes "composites" de nitruro de carbono grafitico, carbón (coke)/g-C₃N₄, Bi₂WO₆/g-C₃N₄ y

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ con la finalidad de preparar nuevos fotocatalizadores que se puedan utilizar con la luz solar. Los estudios se han desarrollado en un foto-reactor agitado con el fotocatalizador sólido en suspensión (slurry) en el laboratorio usando lámparas de luz visible y ultravioleta.

En el segundo trabajo se estudia el uso conjunto del TiO₂ con materiales luminiscentes dopados con tierras raras como fotocatalizador, para mejorar su eficiencia haciendo uso de la luz solar. Los estudios se han desarrollado en un foto-reactor agitado con el fotocatalizador sólido en suspensión (slurry) usando radiación solar real. En este caso se pretende confirmar la influencia del fenómeno de “up-conversion” mediante el cual el material luminiscente convierte fotones procedentes del infrarrojo cercano (NIR) al visible y ultravioleta (UV) haciendo que la radiación efectiva que llega al TiO₂ presente un contenido mayor de radiación UV y por tanto una mayor actividad fotocatalítica.

Finalmente, en el tercer trabajo, se ha estudiado la fotocatálisis solar haciendo uso de un material natural (cenizas volcánicas negras) como fotocatalizador en un foto-reactor de lecho fijo y lecho fluidizado con un colector de la radiación solar cilindro-parabólico y con recirculación de la disolución a tratar.

A modo de resumen, las aportaciones más relevantes al campo de la fotocatálisis heterogénea de las tres publicaciones comentadas son:

- 1) Desarrollo de nuevos fotocatalizadores basados en nitruro de carbono para su uso potencial con radiación solar.
- 2) Aplicación de materiales luminiscentes para la mejora de la eficiencia del TiO₂ como fotocatalizador con radiación solar real.
- 3) Uso de materiales naturales (cenizas volcánicas negras) en un foto-reactor de lecho fijo o lecho fluidizado con radiación solar real para el tratamiento en continuo de efluentes contaminados.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

3.- Objetivos

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

42 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

42 / 119

3. Objetivos

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es la utilización de luz solar directa para la activación de materiales fotocatalíticos con aplicación potencial en la descontaminación de efluentes líquidos y gaseosos. Los estudios fotocatalíticos se llevan a cabo utilizando Azul de Metileno como molécula modelo de contaminante de aguas residuales y haciendo uso de foto-reactores de cuarzo tipo tanque agitado con el fotocatalizador en suspensión (reactor slurry) y un foto-reactor de flujo continuo con el fotocatalizador en lecho fijo y con recirculación del agua contaminada a tratar. En ambos casos se utilizan lámparas de luz ultravioleta, luz visible y luz solar directa con colectores para la captación y concentración de la luz incidente.

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la actividad fotocatalítica de diferentes composites de nitruro de carbono grafitico carbón coke /g-C₃N₄, Bi₂WO₆/g-C₃N₄ y Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ en foto-reactor agitado en el laboratorio usando lámparas de luz visible y ultravioleta.
- Estudio del uso conjunto del TiO₂ con materiales luminiscentes dopados con tierras raras como fotocatalizador con radiación solar real. En este caso se pretende estudiar la influencia del fenómeno de “up-conversion” mediante el cual el material luminiscente convierte fotones procedentes del infrarrojo cercano (NIR) al visible y ultravioleta (UV) haciendo que la radiación solar final que llega al TiO₂ presente un contenido mayor de radiación UV.
- Estudio de la fotocatalisis solar haciendo uso de materiales naturales de origen volcánico, cenizas negras, en un foto-reactor de lecho fijo con un colector de la radiación solar cilindro-parabólico con tratamiento en continuo del agua residual a tratar.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

4.- Método experimental

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

44 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

44 / 119

4. Método experimental

4.1. REACTIVOS Y MATERIALES

4.1.1. Actividad fotocatalítica:

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales en estudio se ha utilizado como molécula modelo de contaminante de aguas **Azul de Metileno** ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), Panreac. Se trata de un colorante catiónico usado frecuentemente en la industria textil, papelera, alimentaria, entre otras y utilizado normalmente como modelo para estudios comparativos de actividad fotocatalítica.

4.1.2. Materiales fotocatalizadores:

- **TiO₂ Degussa P-25**: se trata de un material comercial con una alta actividad fotocatalítica.

- **ZBLAN**: Mezcla de fluoruros de metales pesados, **ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF** y tierras raras, **Yb³⁺-Er³⁺-Tm³⁺**. Se trata de un material luminiscente que se utiliza en conjunto con el TiO₂.

- **Cenizas volcánicas negras naturales (Picón negro)**: con distintos tamaños de partícula dependiendo del sistema de reacción: **200-400 µm** para reactor tipo “slurry”, **500-850 µm** para reactor de lecho fluidizado y **1.40-1.80 mm** para reactor de lecho fijo.

- **Composites de nitruro de carbono**. El nitruro de carbono polimérico se ha preparado por policondensación de cianurato de melamina con ácido sulfúrico (SATS) como catalizador en atmósfera inerte de N₂ a 550 °C. El producto así obtenido consiste en un polímero de nitruro de carbono gráfico basado en unidades de heptazina g-C₃N₄ (Dante

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

y col. 2013). Este se usa para preparar los composites siguientes que se estudian como fotocatalizadores:

- **S1** (C_{coke} /cianurato de melamina): se prepara utilizando una mezcla del 90% de SATS y 10% de C_{coke} , (Carbón Coke) dispersado en agua al 10% de sulfolano. Se somete a sonicación durante 10 minutos y se calienta a reflujo (110°C) con fuerte agitación durante 48 horas. El producto resultante se lava con agua y alcohol y se seca a 60°C durante toda la noche.
- **S2** (C_{coke} /g- C_3N_4): se prepara calentando el material S1 a 550°C durante 50 minutos.
- **S3** (Bi/Bi_2WO_6 / g- C_3N_4): se prepara disolviendo 0.33g de tungstato de potasio dihidratado y 0.97g de nitrato de bismuto pentahidratado en 60 mL al 10% en metóxido potásico, posteriormente se somete a ultra-sonificación durante 30 minutos. El precipitado resultante es centrifugado y lavado con agua y alcohol repetidas veces y se seca a 60°C durante toda la noche. Finalmente, se mezcla con 0.1g de g- C_3N_4 en un mortero de agata y se calienta a 550°C durante 50 minutos en atmósfera de nitrógeno.
- **S4** (Bi/Bi_2MoO_6 / g- C_3N_4): se prepara de manera análoga al material S3, pero utilizando molibdato de potasio.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

4.2. SISTEMAS DE REACCIÓN

En el estudio de la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales evaluados se han utilizado diferentes instalaciones experimentales.

4.2.1. Estudios fotocatalíticos en el laboratorio

Se ha utilizado un foto-reactor tipo tanque agitado de 650 ml (Figura 9), donde se ha introducido la disolución del contaminante y las partículas de fotocatalizador. Para garantizar que el material fotocatalítico está en suspensión se dispone de un agitador magnético. Como fuente de luz se han utilizado lámparas 150 W de Xe y Hg capaces de emitir radiación visible y ultravioleta respectivamente, la cual se sitúa en el interior del recipiente. El reactor se mantiene a una temperatura constante de 20°C mediante un termostato. Así mismo, y para garantizar unas condiciones oxidantes óptimas en el medio, se suministra un flujo de aire constante que produce un burbujeo en el reactor.

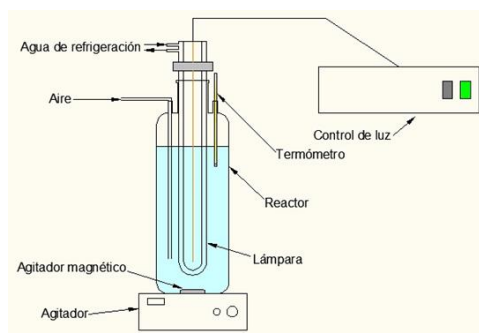


Figura 9. Foto-reactor de laboratorio

38

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

47 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

47 / 119

4.2.2. Estudios fotocatalíticos con radiación solar

Los experimentos realizados con radiación solar, se llevaron a cabo en dos tipos de foto-reactores:

1. Foto-reactor tipo "slurry"

Está constituido por un reactor de cuarzo tipo tanque agitado de 50 mL (Figura 10) donde se introduce el fotocatalizador y el contaminante manteniendo las condiciones de agitación y burbujeo continuo de aire. Se dota al reactor de un colector solar parabólico cuyo factor de concentración geométrico es 1.5. Este factor se calcula como el cociente entre el área de apertura del reflector y el área de absorción del receptor.



Figura 10. Foto-reactor solar tipo "slurry"

2. Foto-reactor de lecho fijo y fluidizado

Está constituido por un tanque de almacenamiento de 150 mL (Figura 11) donde se introduce el contaminante manteniendo las condiciones de agitación y burbujeo de aire. En esta instalación experimental el reactor consiste en un tubo cilíndrico de cuarzo (18 cm de longitud y 1 cm de diámetro externo) que se sitúa en el centro de un colector cilindro-parabólico y en cuyo interior se halla un lecho de material fotocatalítico. La

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

disolución de contaminante se hace circular por el reactor impulsada por una bomba peristáltica. El caudal volumétrico utilizado para recircular la disolución de contaminante a través del lecho fijo es de $4.4 \text{ cm}^3/\text{s}$, optimizado en trabajos anteriores, (Esparza y col. 2010) y para el lecho fluidizado es de $2.0 \text{ cm}^3/\text{s}$.

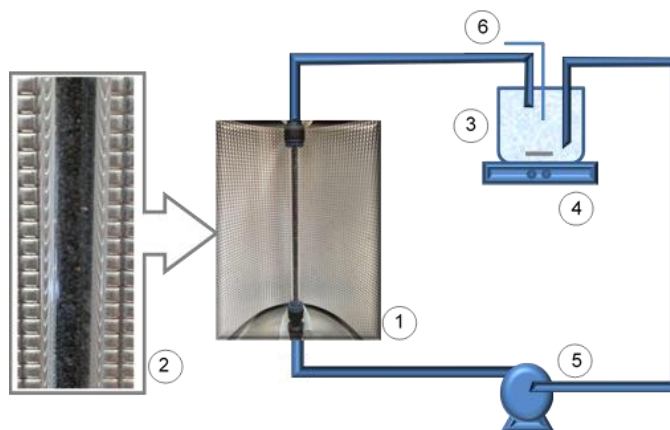


Figura 11. Foto-reactor de lecho fijo y fluidizado: 1) foto-reactor y colector solar cilindro-parabólico, 2) lecho de fotocatalizador, 3) tanque de almacenamiento, 4) agitador magnético, 5) bomba peristáltica y 6) entrada de aire.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.3.1. Análisis del contaminante

Para determinar la variación de concentración del contaminante modelo estudiado, el Azul de Metileno, se utiliza un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50. El pico característico del Azul de Metileno se encuentra a una longitud de onda de $\lambda=663$ nm. La concentración del colorante se obtiene mediante la correspondiente curva de calibrado realizada a partir de las absorbancias obtenidas para disoluciones estándar.

4.3.2. Caracterización de los fotocatalizadores

Para caracterizar los materiales fotocatalíticos, en este caso las cenizas volcánicas negras y los nitruros de carbono, se utilizaron diversas técnicas:

- Difracción de Rayos X en polvo

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas de los materiales objeto de estudio, obteniendo información sobre su composición *bulk*, se ha utilizado un difractómetro Bruker (Billerica, MA, USA) D8 Advance con óptica *twin-twin* y geometría Bragg-Brentano. El equipo está dotado de una fuente de rayos X con ánodo de cobre, de alta estabilidad, y un detector SOL-X de dispersión de energías y gran área activa para la difracción de rayos X, que permite un tiempo de medida menor que con otros detectores combinado con un nivel de fondo bajo. El *software* que utiliza el equipo para la adquisición, tratamiento y evaluación de los datos difractométricos es el DIFFRAC.SUITE plus (EVA, TOPAS y LEPTOS).

- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) permiten obtener información morfológica y estructural (en el caso del TEM) a escala nanométrica, así como el análisis elemental cualitativo y semicuantitativo cuando se combinan con

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

espectrometría EDS o EELS. Para el análisis SEM se ha utilizado un microscopio FEI (Hillsboro, OR, EE.UU.) Quanta 200 FEG -con cañón de emisión de campo con filamento Schottky, voltajes de aceleración entre 0.2 y 30 kV y detector de electrones secundarios tipo Everhardt-Thornley (alto vacío) acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDAX) Genesis para el microanálisis elemental. Para el análisis TEM se ha empleado un microscopio TEM de emisión de campo de 200 kV JEOL (Akishima, Tokio, Japón) JEM-2200FS HRP, acoplado a un módulo de microanálisis EDS INCA Energy 250 TEM de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido).

○ Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa

Para determinar la absorción electrónica de la radiación electromagnética al interaccionar con los materiales fotocatalizadores y obtener información sobre el *band-gap* (banda prohibida) de los mismos, se ha utilizado un espectrofotómetro Varian modelo Cary 3 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.) equipado con una esfera integradora, con una resolución nominal de 0.05 eV, empleando la corrección de Kubelka-Munk para establecer una relación entre la intensidad y la concentración.

○ Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Para el análisis vibracional de los materiales y la identificación de los distintos grupos funcionales, se ha utilizado un espectrómetro FT-IR Nicolet iS50 (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, EE.UU.) con módulo ATR de diamante para el infrarrojo medio y lejano, trabajando directamente con las muestras en polvo.

4.3.3. Cuantificación de la radiación solar

Los experimentos fotocatalíticos bajo radiación solar se realizaron en días soleados con un intervalo de ángulos cenitales solares comprendido entre 80-6°.

Los experimentos para evaluar la actividad fotocatalítica bajo radiación solar se llevaron a cabo en dos sedes diferentes del Centro de Investigación Atmosférica de Izaña (CIAI), perteneciente a la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET): el Observatorio de Santa Cruz (SCO) y el Observatorio Atmosférico de Izaña (IZO) situados a 52 m y

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

2367 m sobre el nivel del mar, respectivamente. La intensidad de la radiación solar global (RSG) fue medida con un piranómetro CMP-21 de Kipp & Zonen y la intensidad de la radiación ultravioleta A (RUVA) fue medida con un radiómetro UVS-A-T de Kipp & Zonen. Ambos instrumentos pertenecen a la BSRN Network (Baseline Surface Radiation Network) perteneciente a la estación #61, IZA. Los instrumentos proporcionan medidas de radiación minutas (W/m^2), las cuáles fueron integradas para obtener la RSG y RUVA durante los tiempos de reacción (kWh/m^2).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.4.1. Experimentos con composites de nitruro de carbono polimérico

Para este estudio se ha utilizado una disolución acuosa de Azul de Metileno, con una concentración inicial de 50 mg/L, como contaminante modelo. Como fotocatalizador se han evaluado distintos composites de nitruro de carbono con una cantidad de fotocatalizador de 0.5 g/L. Se ha comparado el comportamiento fotocatalítico de los diferentes materiales estudiados bajo radiación artificial ultravioleta y visible.

Se llevó a cabo el estudio de adsorción (en ausencia de luz) utilizando el foto-reactor descrito anteriormente. Se extraen del foto-reactor muestras cada cierto tiempo para seguir la evolución de la concentración de contaminante durante el tiempo de la foto-reacción y evaluar la actividad de los materiales usados como fotocatalizadores.

4.4.2. Experimentos con TiO_2 y ZBLAN

Para este estudio se ha utilizado una disolución acuosa de Azul de Metileno, con una concentración inicial de 50 mg/L, como contaminante modelo y el TiO_2 Degussa P-25 (0.5 g/L) como fotocatalizador. Se ha comparado el comportamiento fotocatalítico en ausencia y presencia de 0.26 g/L de material ZBLAN bajo diferentes intensidades de radiación solar global.

Se llevan a cabo estudios fotocatalíticos y fotolíticos (en ausencia de fotocatalizador) bajo luz artificial UV/Visible y bajo radiación solar, utilizando los reactores descritos anteriormente. Se analiza la variación de la concentración de contaminante durante el tiempo de reacción, para ello se extraen alícuotas del reactor y se analizan mediante espectrometría.

4.4.3. Experimentos con cenizas volcánicas negras en reactor de lecho fijo y fluidizado

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Para este estudio se ha utilizado como contaminante modelo una disolución acuosa de Azul de Metileno, con concentraciones iniciales de 20 y 50 mg/L para los experimentos en lecho fijo y fluidizado, respectivamente. Como fotocatalizador se han evaluado cenizas volcánicas negras de distintos tamaños de partícula: 200-400 μm para reactor tipo "slurry" (3g/L), 500-850 μm para lecho fluidizado (1.25 g) y 1.40-1.80 mm para lecho fijo (3.4 g).

Se ha comparado el comportamiento fotocatalítico del material al encontrarse configurando un lecho fijo en el reactor bajo diferentes intensidades de radiación solar global. También se realizaron experimentos de adsorción (en ausencia de luz). Se llevaron a cabo estudios fotocatalíticos en el laboratorio (luz visible) y bajo radiación solar directa. Para evaluar la disminución de concentración del contaminante se tomaron alícuotas cada cierto tiempo y se analizaron mediante espectrometría.

Además se estudió el comportamiento del fotocatalizador variando las condiciones de flujo de la disolución contaminada a través del lecho fotocatalítico manteniendo las partículas fluidizadas en el interior del lecho.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Bibliografía:

- Dante, R. C., Martín-Ramos, P., Sánchez-Arévalo, F. M., Huerta, L., Bizarro, M., Navas-Gracia, L. M., Martín-Gil, J. 2013. 'Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate', *Journal of Solid State Chemistry*, 201: 153-63.
- Esparza, P., Borges, M. E., Díaz, L. 2010. 'Studies in a Fixed-Bed Photocatalytic Reactor System Using Natural Materials for Degradation of a Dye Contaminant in Water', *Water, Air, & Soil Pollution*, 218: 549-55.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.- Resultados y discusión

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

56 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

56 / 119

5. Resultados y Discusión

5.1 Actividad fotocatalítica de nanocomposites de nitruro de carbono polimérico g-C₃N₄ para la degradación de contaminantes en aguas.

Se ha estudiado la actividad fotocatalítica de materiales nanocompuestos para la degradación del contaminante modelo (Azul de Metileno): **S1** (C_{cokes}/cianurato de melanina), **S2** (C_{cokes}/g-C₃N₄), **S3** (Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄) y **S4** (Bi/Bi₂MO₆/g-C₃N₄) utilizando luz UV y Visible como tratamiento de fotodegradación.

Los materiales se prepararon y posteriormente se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopia infrarroja (FTIR) y reflectancia difusa UV-visible.

Los análisis de XRD de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 12. En la Figura 12 (a) se representa el difractograma de la muestra **S1** (línea continua), que muestra un buen ajuste con el de cianurato de melanina (línea discontinua): los picos aparecen en los lugares esperados. El difractograma para la muestra condensada a 550°C, **S2**, se muestra en la Figura 12 (b), aparecen claras evidencias de la formación de g-C₃N₄, ya que muestra dos picos de difracción distintos, uno a 27.40° (intenso) y otro a 12.8° (débil) (Niu y col. 2012; Guigang y col. 2012). El desplazamiento en el primer pico frente al del patrón de heptazina se debe al tratamiento térmico (Dante y col. 2013).

Los difractogramas de polvo para las muestras **S3** y **S4**, se muestran en la Figura 12 (c y d), respectivamente, se observa la presencia de Bi metálico, óxido de bismuto, wolframato de bismuto y molibdato de bismuto. El pico que se encuentra a $2\theta = 28^\circ$ se puede atribuir, como se ha hecho anteriormente, a la presencia de g-C₃N₄ asignándole un plano (0 0 2), pero también puede ser atribuido al plano (1 1 3) de Bi₂MO₆ (M=W o Mo). Los picos cuyo valores de $2\theta = 38^\circ, 40^\circ, 56^\circ, 62^\circ, 65^\circ$ y 72° se pueden atribuir a

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

diferentes planos de difracción de las nanoesferas de bismuto. Los picos a $2\theta = 33^\circ$, 48° , 57° y 59° se pueden atribuir a planos de difracción de Bi_2MO_6 ($M=\text{W}$ o Mo).

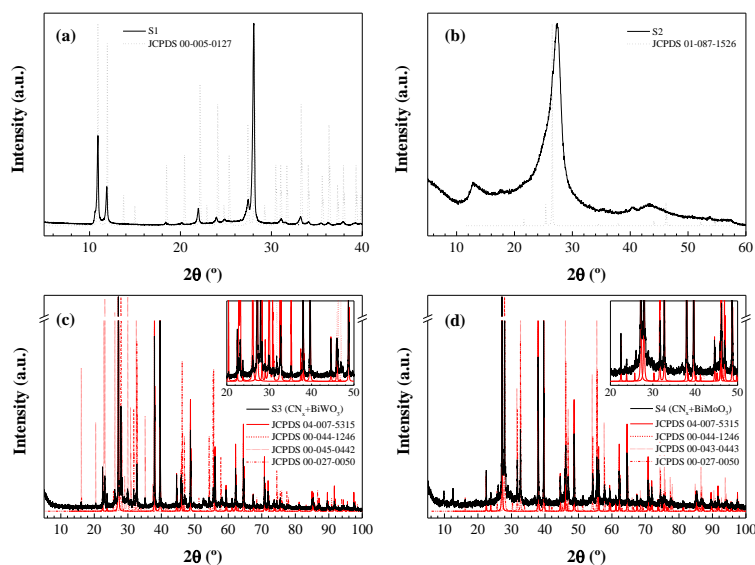


Figura 12. Difracción de Rayos X de los composites: (a) C_{Coke} /cianurato de melanina (S1), (b) C_{Coke} /g- C_3N_4 (S2), (c) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ /g- C_3N_4 (S3) y (d) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /g- C_3N_4 (S4). Se incluyen los patrones JCPDS únicamente con el propósito comparativo.

La estructura superficial de la muestra S2 fue estudiada utilizando la técnica de microscopía de transmisión (TEM). En la Figura 13 se puede apreciar la estructura grafénica del compuesto. Las nanohojas de nitruro de carbono polimérico tienden a formar superficies arrugadas que tienden a enrollarse y luego contraerse como efecto de la estabilización necesaria para la formación de láminas, las cuales están constituidas por varias capas (Dante y col. 2013).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

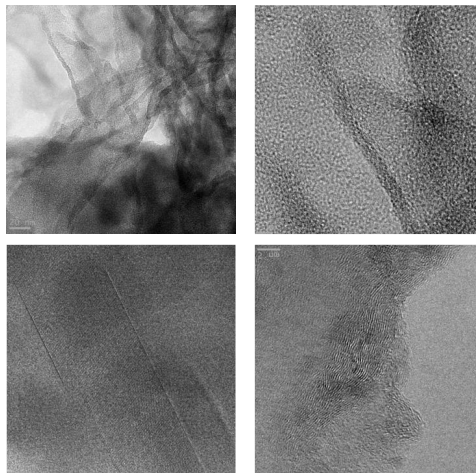


Figura 13. TEM de la muestra S2

Los análisis SEM de las muestras **S3** (Figura 14) y **S4** (Figura 15), muestran la existencia de una gran cantidad de nanoesferas de bismuto sólidas en ambos compuestos, tal y como se presenta en el trabajo de Dong y col. (2015).

En la muestra **S3** las nanoesferas de bismuto aparecen conjuntamente con cristales de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ en forma de barras entrecruzadas. Sin embargo en la muestra **S4** se observa una cristalinidad pobre en la matriz de $\text{Bi}_2\text{MO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Los análisis elementales realizados por EDS para ambas muestras **S3** (Figura 14, derecha) y **S4** (Figura 15, derecha), aunque no son cuantitativos, apoyan estas afirmaciones.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

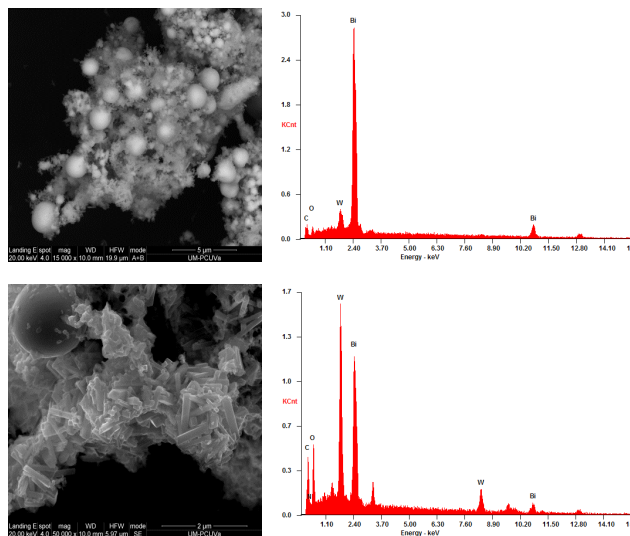


Figura 14. Muestra S3. SEM (izquierda) y EDS (derecha).

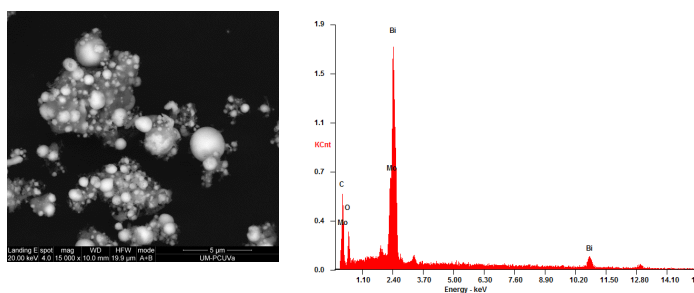


Figura 15. Muestra S4. SEM (izquierda) y EDS (derecha).

El espectro de Infrarrojo de la muestra **S1** correspondiente al cianurato de melamina, Figura 16 (a), (línea negra), muestra dos bandas a 3381 y 3225 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del grupo amino NH_2 de la melamina. La banda ancha que se observa en torno a 2600 cm^{-1} y que presenta dos picos

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> En nombre de <i>MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> En nombre de <i>PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> En nombre de <i>MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> En nombre de <i>ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

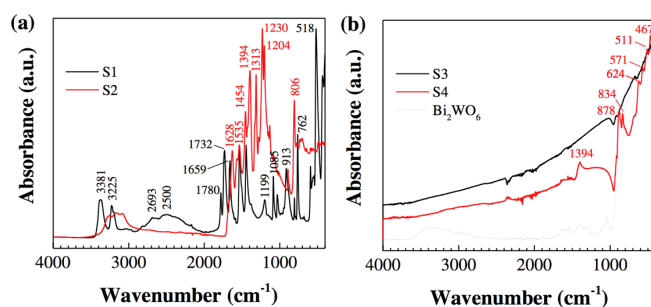


Figura 16. Espectros de Infrarrojo. (a) S1 y S2 y (b) S3 y S4.

(2693 y 2500 cm⁻¹) corresponde a la interacción del grupo NH y el oxígeno, vía enlace de hidrógeno, en el ácido cianúrico.

El espectro de Infrarrojo de **S2**, Figura 16 (a), (línea roja), muestra la presencia de g-C₃N₄ al que se le atribuyen los picos 1628, 1535, 1454, 1394, 1313 y 1230 cm⁻¹, que corresponden al estiramiento típico de los enlaces C-N de los heterociclos (Dante y col. 2013). Se observa con claridad la vibración de tensión característica de la triazina a 806 cm⁻¹. La ausencia de bandas asociadas al C_{Coke} en ambas muestras **S1** y **S2** puede explicarse teniendo en cuenta dos factores fundamentalmente; la pequeña proporción que se usó en la síntesis de la muestra y a su agotamiento, debido a que participa como reductor del cianurato de melamina deshidrogenado.

El análisis de infrarrojo de los composites **S3** y **S4** se muestra en la Figura 16 (b), corrobora la existencia de g-C₃N₄, Bi₂O₃ y Bi₂WO₆ o Bi₂MoO₆. El pico a 1934 cm⁻¹, corresponde al estiramiento típico de los enlaces C-N de los heterociclos. El pico a 878 cm⁻¹ está cerca del valor atribuido a β-C₃N₄, 891 cm⁻¹, y el pico a 834 cm⁻¹ puede asociarse a la vibración de tensión característica de la triazina. Sin embargo, las bandas a 878 y 834 cm⁻¹ también se pueden asignar a ν₁ y ν₂ del molibdato. Los picos de absorción en torno a 571 y 624 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión de Bi-O, Mo-O y Mo-O-Mo y la de 511 cm⁻¹ a (Bi - O - Bi).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

La reflectancia difusa UV-Visible de cada una de las cuatro muestras se representan en la Figura 17. Se observa que, mientras que los compuestos **S1** y **S2** absorben mayoritariamente en el UV ($\lambda < 252$ nm y $\lambda < 410$ nm respectivamente), los compuestos **S3** y **S4** cubren la mayor parte del espectro visible, comenzando a $\lambda < 620$ nm.

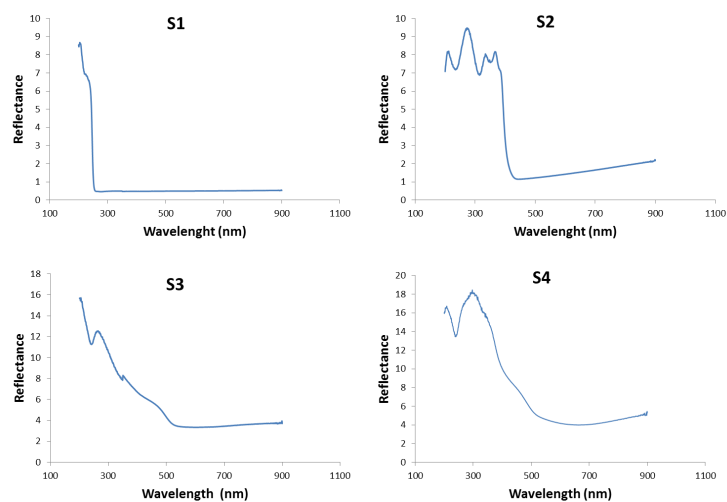


Figura 17. Reflectancia UV-Visible de las muestras S1, S2, S3 y S4.

Tabla 1. Bandas de energía prohibida ("band gap", E_g) de las muestras

Muestra	Composición	λ (nm)	E_g (eV)
S1	$C_{Coke}/$ cianurato de melamina	252	4.92
S2	$C_{Coke}/g-C_3N_4$	410	3.02
S3	$Bi/Bi_2WO_6/g-C_3N_4$	620	2.00
S4	$Bi/Bi_2MoO_6/g-C_3N_4$	620	2.00

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Finalmente se procedió al estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados haciendo uso tanto de luz visible como de luz ultravioleta. En dicho estudio se analizó la eficiencia de cada fotocatalizador en la degradación de la molécula modelo de contaminante de Azul de Metileno.

Tal y como se esperaba, el comportamiento fotocatalítico de las muestras **S3** y **S4** bajo luz visible es significativamente mejor que el de los compuestos de C_{coke} (Figura 18). Los compuestos **S1** y **S2**, muestran mejor actividad fotocatalítica bajo radiación UV. Estos resultados son coherentes con los valores de “band-gap” obtenidos.

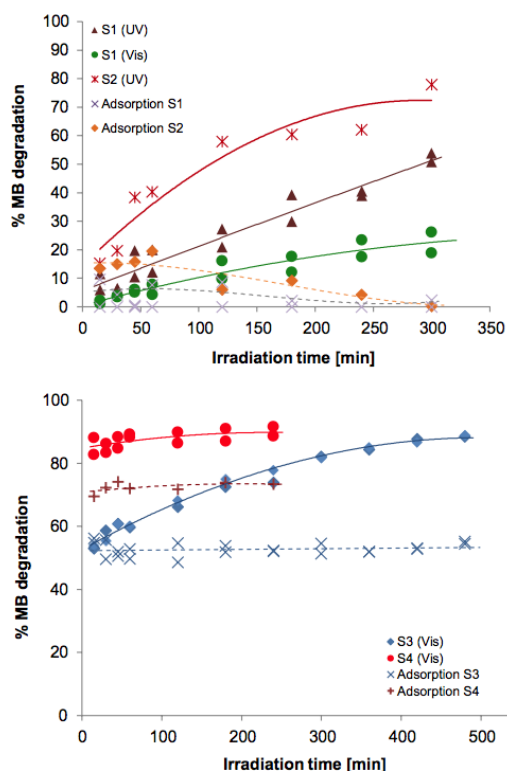


Figura 18. Actividad fotocatalítica de las muestras estudiadas bajo luz UV y visible.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

El estudio del fenómeno de la adsorción del contaminante en los materiales es relevante desde el punto de vista de la eliminación global del contaminante del efluente líquido tratado. Para lograr la eliminación del contaminante mediante métodos de oxidación avanzada es necesario que se produzca la adsorción del contaminante sobre el catalizador, pero para garantizar la eliminación de éste debe tener lugar la foto-oxidación, pues de lo contrario se trataría únicamente de la transferencia del contaminante de la fase líquida (efluente) a la fase sólida (fotocatalizador), no siendo resuelto el problema de contaminación. El fenómeno de adsorción (experimentos realizados en ausencia de luz) se considera insignificante ($< 4\%$) en el caso de las muestras **S1** y **S2**. Sin embargo, en los compuestos **S3** y **S4**, se detectó una alta adsorción del colorante (más del 50% en el primer minuto del experimento).

Por otra parte, se ha de tener en cuenta que el contenido de heptazina es significativo únicamente en la muestra **S2**, pues fue sometida a un tratamiento de condensación térmica. La presencia de heptazina en la muestra **S2** explica el desplazamiento del máximo de absorción hacia el rango visible a 410 nm, mientras que la **S1** absorbe en la región UV, 252nm.

Las muestras **S3** y **S4**, presentan absorción en el visible. La utilización de una cantidad baja de $g-C_3N_4$ en relación con la cantidad de bismuto permite que actúe como un reductor, conduciendo a la formación de bismuto metálico.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.2 Degradación solar de contaminantes en agua: Fotocatálisis solar de TiO₂ asistida por materiales luminiscentes con “up-conversion”

Se ha estudiado la actividad fotocatalítica del TiO₂ bajo luz artificial UV/Visible y radiación solar directa en presencia del material luminiscente ZBLAN dopado con tierras raras. Antes de llevar a cabo el estudio de la actividad fotocatalítica del TiO₂ en presencia de radiación solar se estudió el efecto de la fotólisis directa del contaminante, en ausencia del fotocatalizador. Se realizaron diferentes experimentos en dos rangos diferentes de ángulos cenitales solares a diferentes intensidades de radiación solar global. Los resultados se presentan en la Figura 19.

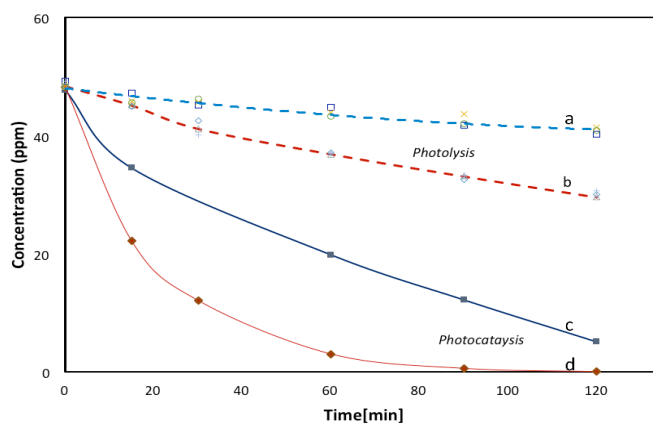


Figura 19. Degradación fotocatalítica y fotolítica del AM bajo radiación solar a distintos ACS: 67-40° (a y c) y 43-17° (b y d).

Tal y como se observa en la Figura 19, el efecto fotolítico de la degradación del contaminante (a y b) es despreciable con respecto al correspondiente efecto fotocatalítico (c y d) en ambos rangos de ángulos cenitales solares estudiados. Esto corrobora que la degradación del Azul de Metileno es debida, fundamentalmente, al proceso fotocatalítico. Además, es importante destacar que el fotocatalizador (TiO₂) en suspensión, al ser partículas finamente divididas, puede actuar como filtro interno de la radiación, y por tanto realmente la parte del efecto fotolítico del proceso global de

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

descontaminación es menor que la que se observó en los experimentos llevados a cabo en ausencia de fotocatalizador.

Cualquier proceso fotocatalítico requiere un foto-reactor que permita que los fotones solares alcancen la muestra de manera eficiente y además se debe garantizar un buen contacto entre el contaminante y el fotocatalizador. En el estudio que se presenta en esta memoria de Tesis Doctoral se optimizó el proceso fotocatalítico. Empleando un reactor de cuarzo con un pequeño volumen de contaminante favoreciendo que la radiación solar incidente fuera distribuida de manera uniforme en el interior del reactor. Un problema significativo de la fotocatalisis heterogénea es la mala distribución de la radiación que penetra en el reactor debido a los fenómenos de absorción, reflexión y dispersión de las partículas de fotocatalizador. Si la carga de catalizador es demasiado alta aumenta la turbidez disminuyendo la eficiencia del proceso fotoquímico debido a que disminuye la cantidad de luz que penetra en el interior del reactor. La cantidad de fotocatalizador y la concentración inicial de contaminante que se empleó en este estudio fue optimizada en trabajos anteriores (Esparza y col. 2010), los valores optimizados fueron utilizados en todos los experimentos. Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo bajo radiación solar, lo cual puede producir un incremento de la temperatura del sistema de reacción debido a la radiación incidente. A altas temperaturas la reacción de adsorción exotérmica del contaminante es desfavorable, disminuyendo la velocidad de reacción global. Con el aumento de la temperatura del sistema, también se produce una disminución de la concentración de oxígeno disuelto, lo cual afecta al proceso global de eliminación del contaminante. En los experimentos que se presentan en este trabajo, se alcanzaron temperaturas en el rango comprendido entre 27-46°C, observándose una débil dependencia de la velocidad de degradación con la temperatura.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.2.1. Actividad fotocatalítica del TiO_2

Uno de los parámetros que afecta a la eliminación de contaminantes de aguas residuales mediante fotocátalisis solar es la intensidad de la radiación incidente. Para demostrar este efecto se realizó un estudio fotocatalítico de degradación del Azul de Metileno, utilizando TiO_2 como catalizador, a distintas intensidades de radiación incidente, tal y como se muestra en la Figura 20. Se observa que a intensidades altas de radiación solar el contaminante se elimina completamente mediante oxidación fotocatalítica, logrando mejores resultados en la actividad fotocatalítica del TiO_2 que cuando se utiliza como fuente de energía luz visible artificial. Estos resultados son similares a los observados cuando se utiliza luz UV artificial como fuente energética. Si consideramos un día soleado típico (intensidad de radiación solar global en el rango comprendido entre 1.94-2.09 kWh/m^2) se necesita 1.5 h de reacción para eliminar completamente el contaminante. Sin embargo, a intensidades bajas de radiación se requiere un mayor tiempo de reacción para eliminar completamente el contaminante.

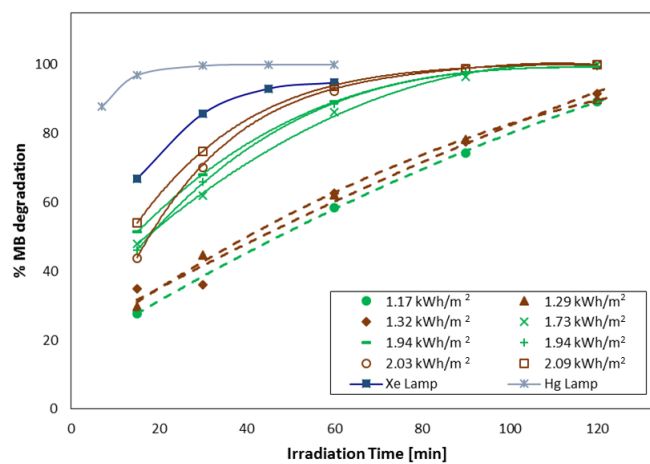


Figura 20. Actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo radiación solar en dos localizaciones: SCO (verde), IZO (marrón) y usando luz artificial (lámparas de Hg (gris) y Xe (azul)). Ángulos cenitales solares comprendidos en el rango: 67-40° (línea discontinua) y 43-14° (línea continua).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

A bajas intensidades de radiación, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad de radiación (W/m^2), observándose una relación lineal, mientras que por encima de ciertas intensidades de radiación, la dependencia varía en función de las condiciones del reactor y la naturaleza del contaminante (Gogate y Pandit 2004).

La cinética de desaparición del contaminante es de primer orden aparente, y está de acuerdo con mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, tal y como se muestra en la Figura 21. La constante aparente de la reacción fotocatalítica se encuentra en el intervalo comprendido entre $0.0174\text{-}0.0476 \text{ min}^{-1}$, valores similares a los encontrados en la bibliografía para este tipo de constante (Houas y col. 2001).

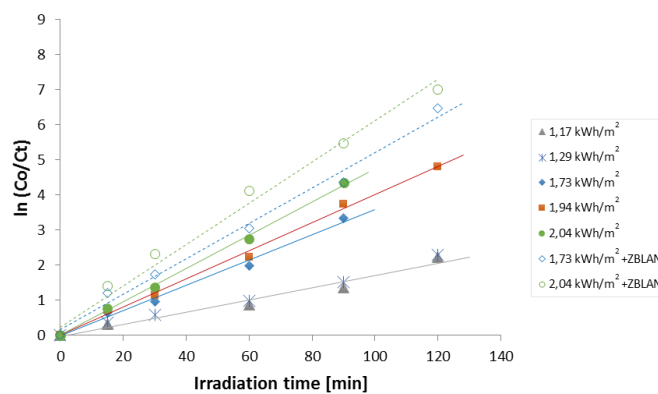


Figura 21. Transformación lineal de primer orden en la reacción fotocatalítica de eliminación del contaminante bajo diferentes radiaciones solares globales.

Nuestros estudios sobre degradación fotocatalítica muestran que la velocidad de reacción aumenta de manera proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de radiación a altos valores de intensidad de radiación, cuando no existen limitaciones por transferencia de masa, tal y como se ha estudiado en la bibliografía (Chowdhury y col. 2012). La razón de esta dependencia ha sido descrita en diversos estudios (Prieto-Rodríguez y col. 2012; Gogate y Pandit 2004; Spasiano y col. 2015; Shawaqfeh y Al

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Momani 2010) y se atribuye fundamentalmente a la recombinación de pares electrón-hueco dentro de las partículas de catalizador. A niveles bajos de intensidad de radiación la velocidad de degradación del contaminante respecto a la intensidad de la radiación incidente es de primer orden (Shawaqfeh y Al Momani 2010).

5.2.2. Actividad fotocatalítica del TiO_2 con un agente de up-conversion (ZBLAN)

El principal inconveniente del TiO_2 es que absorbe en la región ultravioleta, la cual representa un pequeño porcentaje, del orden del 4-5%, de la radiación procedente del espectro solar, observándose una lenta cinética de degradación para numerosos contaminantes (Malato y col. 2009).

En la Figura 22 (a), se observa el espectro de irradiancia solar y la posición del band-gap del material fotocatalítico TiO_2 , donde se demuestra que el material fotocatalítico únicamente puede absorber una pequeña fracción de la radiación solar. Con objeto de mejorar la eficiencia del proceso de descontaminación de aguas residuales bajo radiación solar se podría combinar el uso del TiO_2 como catalizador con un material luminiscente. Para conseguir un mayor aprovechamiento de la energía procedente del sol se introdujo en el sistema de reacción el material luminiscente ZBLAN dopado con tierras raras, el cual podría transformar la luz visible en luz UV, activando eficazmente el material fotocatalítico.

El ZBLAN dopado con tierras raras transforma la radiación roja e infrarroja cercana (NIR) en luz ultravioleta. En la Figura 22 (a y b), se muestra este efecto. Los iones de tierras raras (Er^{3+} , Yb^{3+} y Tm^{3+}) absorben fotones procedentes del rango del rojo y NIR del espectro solar (Figura 22 (a)) y emiten radiación visible y UV debido al proceso de up-conversion (Figura 22 (b)). Esto produce un aumento en la cantidad de radiación UV que alcanza la superficie de semiconductor TiO_2 , y por tanto se optimiza el proceso fotónico. La absorción óptica en UV-Vis-NIR del material luminiscente ZBLAN triplemente dopado con Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} , es dominada por la gran capacidad de absorción que presenta el iterbio (amplia banda de absorción centrada en el NIR, en

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

torno a 980 nm), pues actúa como una eficiente “antena colectora” de la extensa cola infrarroja de longitudes de onda larga de la luz solar, para convertirla en radiación azul-UV, por medio de procesos de “up-conversion” pudiendo transmitir su energía al resto de los elementos.

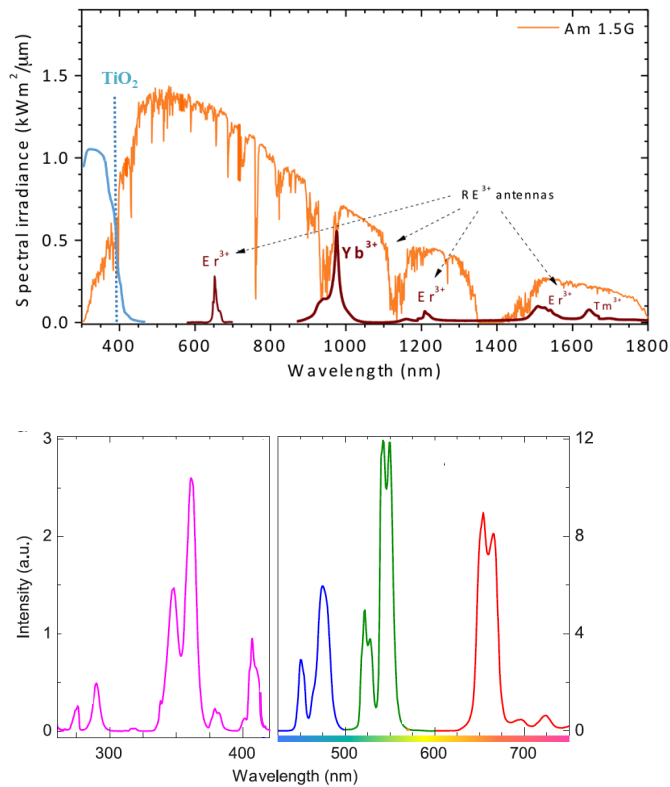


Figura 22. (a) Espectro estándar de irradiancia solar (AM 1.5G) con las principales bandas de absorción de las tierras raras (Yb-Er-Tm) y posición del band-gap del TiO₂. (b) Espectro de emisión de Up-conversion del ZBLAN dopado con tierras raras en el rango de longitud de onda perteneciente al UV (a la izquierda) y al rango de longitud de onda del visible (a la derecha).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Se ha evaluado el efecto del material luminiscente ZBLAN sobre la actividad del fotocatalizador TiO_2 a distintas intensidades de radiación incidente. Los resultados se compararon con los obtenidos en los experimentos realizados en el laboratorio usando lámparas que emiten radiación visible, tal y como se muestra en la Figura 23. Para las mismas intensidades de radiación mostradas en la Figura 20, se observa que al añadir cristales de ZBLAN dopado con tierras raras se obtienen valores de degradación del contaminante más altos. Incluso para intensidades de radiación solar altas, la actividad fotocatalítica es similar a la encontrada en los experimentos realizados utilizando como fuente de energía luz visible artificial. Cuando las partículas del semiconductor TiO_2 son rodeadas por los cristales de ZBLAN dopados con tierras raras, los cuales tienen la habilidad de transformar el rojo e NIR procedente del sol en luz UV, se incrementa la cantidad de radiación UV que alcanza la superficie del catalizador, dando lugar a mejores rendimientos. Este efecto fue observado previamente (Méndez-Ramos y col. 2013) cuando se utilizó luz visible artificial.

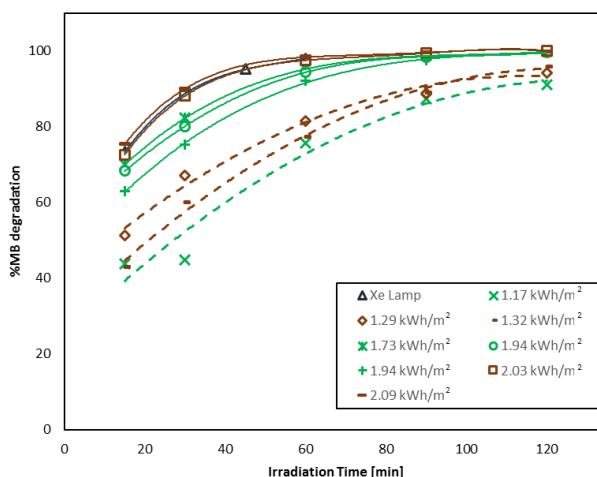


Figura 23. Actividad fotocatalítica del TiO_2 actuando con el agente luminiscente de up-conversion ZBLAN bajo radiación solar en dos localizaciones: SCO (verde), IZO (marrón) y usando luz artificial (lámparas de Xe (azul)). Ángulos cenitales solares comprendidos en el rango: 67-40° (línea discontinua) y 43-14° (línea continua).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Las líneas discontinuas de la Figura 21, indican que la reacción fotocatalítica de degradación del Azul de Metileno en presencia del material luminiscente ZBLAN se ajusta a una cinética de primer orden. Cuando el ZBLAN está presente en el reactor las constantes de velocidad, $0.0221-0.0566 \text{ min}^{-1}$, son mayores que las observadas cuando se emplea únicamente el TiO_2 como catalizador. Estos resultados indican que la velocidad de reacción de degradación del contaminante es mayor cuando el material luminiscente está presente en el sistema de reacción. En presencia del ZBLAN dopado con tierras raras se observa que al aumentar la intensidad de la radiación aumenta la velocidad de la reacción y además es importante destacar que los experimentos que se realizaron a bajas intensidades de radiación muestran una mejora de la actividad fotocatalítica mayor al compararlas con los experimentos equivalentes realizados en ausencia del material conversor luminiscente.

5.2.3. Energía acumulada por unidad de volumen, Q_{UV}

Los datos de radiación en W/m^2 nos dan información acerca de la radiación que alcanza cualquier superficie en la misma posición respecto del sol. Sin embargo, numerosos parámetros (fotones incidentes que alcanzan el reactor pero no interactúan con el fotocatalizador, direcciones de dispersión de la luz, la distribución de tamaño de las partículas de TiO_2 suspendidas en el líquido, etc.) influyen en la actividad fotocatalítica y en el efecto de la radiación incidente. El uso del tiempo de fotodegradación como parámetro para comparación de actividades fotocatalíticas puede llevar a malas interpretaciones o comparaciones de resultados, ya que pueden no estarse considerando diferencias o variaciones de la radiación incidente en el reactor que pueden ocurrir durante el desarrollo de un experimento completo. Algunos autores (Saggiaro y col. 2014; Jiménez y col. 2015) proponen el parámetro de energía solar, Q_{UV} , como una aproximación útil para el tratamiento de datos obtenidos en experimentos realizados bajo radiación solar real, usando una relación entre el volumen del reactor (V_{TOT}), la superficie del colector (A_C), el tiempo experimental (Δt_n) y la densidad de la radiación ($UV_{G,n}$) medida por el radiómetro. Este parámetro nos permite comparar experimentos realizados en diferentes días. Para poder comparar los resultados con los de la bibliografía se ha usado el parámetro de energía solar Q_{UV} , (por

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

unidad de volumen (KJ/l) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + UV_{G,n} \Delta t_n \left(\frac{A_c}{V_{TOT}} \right) \quad [8]$$

Como se muestra en la Tabla 2, la energía acumulada ha sido calculada para diferentes ángulos cenitales solares comprendidos en un rango entre 67-40° y 37-14°. La energía acumulada para cada rango de ángulos cenitales solares está dentro del mismo orden de magnitud, así como el porcentaje de degradación del contaminante.

En la Figura 24 se muestra la evolución temporal de la degradación del contaminante durante el proceso fotocatalítico (a) y el proceso fotocatalítico mejorado al añadir ZBLAN (b) en términos de energía acumulada, Q_{UV} . La degradación del Azul de Metileno aumenta al aumentar Q_{UV} , debido a que se produce un aumento de la radiación UV que alcanza la superficie del fotocatalizador.

Tabla 2. Datos experimentales a diferentes ángulos cenitales solares para un tiempo de radiación de 60 minutos. Q_{UV} , parámetro de energía solar y t_{30W} , tiempo de iluminación normalizado.

SZA	$UV_{G,n}$ (W/m ²)	$Q_{UV,n}$ (kJ/L)	t_{30W} (min)	% Degradación AM (TiO ₂)	% Degradación AM (TiO ₂ +ZBLAN)
67-40°	40	23	79	62	82
53-40°	57	36	162	63	77
37-14°	68	47	122	92	97
38-24°	78	57	194	94	98

En la Figura 24 (a), se observa que la degradación del contaminante aumenta al aumentar la intensidad de radiación, alcanzando el máximo de degradación a un cierto valor de radiación (68 W/m²). La presencia de cristales de ZBLAN, Figura 24 (b) mejora el proceso de degradación debido a que aumenta la cantidad de UV recibida por el fotocatalizador debido al fenómeno de up-conversion, y se observa un efecto de saturación a partir de una intensidad de radiación de 68 W/m².

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

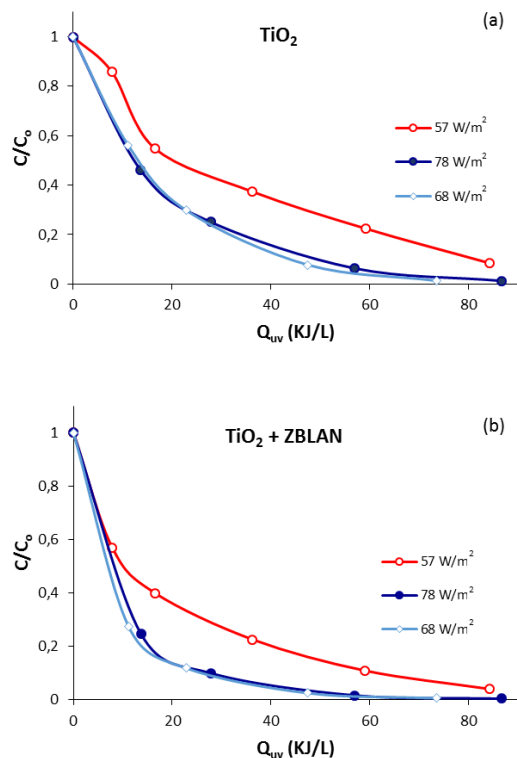


Figura 24. Evolución de la degradación de contaminante durante el proceso fotocatalítico solar para distintos valores medios de radiación UV, frente a la energía acumulada. (a) TiO₂ como fotocatalizador, (b) proceso fotocatalítico mejorado con ZBLAN como agente de up-conversion.

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de degradación del Azul de Metileno usando TiO₂ como fotocatalizador bajo diferentes condiciones de radiación solar (experimentos realizados en diferentes estaciones, rangos de ángulos cenitales solares y altitudes) y la eficiencia del material luminiscente ZBLAN en el proceso global de descontaminación. La eficiencia fue determinada comparando la actividad fotocatalítica del TiO₂ con los valores obtenidos capaces de transformar la radiación solar incidente cuando se añaden al reactor los cristales de ZBLAN.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Tabla 3. Datos de la evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO₂: estación, rango de ángulos cenitales (ACS), altitud en metros sobre el nivel del mar (m.a.s.l.) y radiación global solar (RSG).

	Estación	ACS	Altitud (m.a.s.l.)	RSG (kWh/ m ²)	TiO ₂ %	TiO ₂ +ZBLAN %	ZBLAN eficiencia (%)
E1	SCO	66-40°	52	1.17	58	76	31
E2	IZO	67-40°	2367	1.29	62	82	32
E3	IZO	53-40°	2367	1.32	63	77	21
E4	SCO	43-35°	52	1.73	86	95	10
E5	SCO	37-25°	52	1.94	88	94	7
E6	SCO	41-20°	52	1.94	89	92	3
E7	IZO	37-14°	2367	2.03	92	97	5
E8	IZO	38-24°	2367	2.09	94	98	4
Xe	Lab				95	98	
Hg	Lab				100		

La máxima degradación del contaminante (92-94%) fue obtenida tras 60 minutos de irradiación, para ángulos cenitales solares bajos (coincidentes con el mediodía solar) y para la altitud más elevada (mejores condiciones atmosféricas, sin agentes que filtren la radiación solar).

Se pueden obtener importantes conclusiones derivadas de la radiación incidente, cuando los experimentos se realizan en un rango de ángulos cenitales solares bajos, líneas continuas en las Figuras 20 y 23, la radiación solar global tiene un alto porcentaje de UV, conduciendo a una mejor actividad fotocatalítica. Si tomamos como ejemplo el experimento E1, se observa que en el rango de ángulos cenitales solares comprendido entre 66-40° se elimina el 58% del contaminante transcurrido 60 minutos de reacción, sin embargo, la degradación alcanzada en el experimento E5 es del 88% transcurridos 60 minutos, donde el rango de ángulos cenitales solares está comprendido entre 37-25°. Para ángulos cenitales solares iguales, los experimentos realizados a elevadas altitudes (estación IZO) muestran mejores rendimientos debido a la existencia de mejores condiciones atmosféricas que favorecen la radiación que incide en el reactor. Las condiciones solares más favorables se encontraron a elevadas altitudes y a bajos ángulos

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

cenitales solares, consiguiendo el máximo de degradación del contaminante después de 60 minutos de tratamiento fotocatalítico solar.

Cuando los datos experimentales obtenidos en los experimentos llevados a cabo se comparan con los de la literatura, Tabla 4, se observa que en cualquier rango de ángulos cenitales solares, los valores de energía acumulada están por encima de los valores encontrados en la literatura. Este resultado confirma la posibilidad de degradar la mayoría de los contaminantes descritos en la literatura, haciendo uso de energía solar y del TiO_2 como fotocatalizador. El material luminiscente ZBLAN puede ser usado con objeto de reducir los tiempos de reacción fotocatalítica necesarios para degradar los contaminantes haciendo uso de luz solar.

Tabla 4. Datos de la degradación de distintos contaminantes bajo radiación solar, encontrados en la bibliografía. $Q_{UV,a}$, parámetro de energía solar y t_{30W} , tiempo de iluminación normalizado.

Contaminante	Catalizador	$Q_{UV,a}$ (kJ/L)	% Degradation	Referencias
Thiabendazole	TiO_2	13	100	(Jiménez y col. 2015)
Acetamiprid	TiO_2	21	50	(Jiménez y col. 2015)
Imazalil	TiO_2	50	100	(Jiménez y col. 2015)
Vydine- Triadimenol	TiO_2	42.5	50	(Shawaqfeh y Al Momani 2010)
Bisphenol A	TiO_2	39	100	(Saggioro y col. 2014)

Contaminante	Catalizador	t_{30W} (min)	% Degradation	Referencias
Acrinathrin	TiO_2	510	100	(Malato y col. 2000)
Hydroxybiphenyl	TiO_2	60	60	(Miranda-García y col. 2014)
Ibuprofen	TiO_2	60	80	(Miranda-García y col. 2014)
Isoproturon	TiO_2	60	20	(Miranda-García y col. 2014)
Acetaminophen	TiO_2	90	50	(Miranda-García y col. 2014)
Atrazine	TiO_2	90	70	(Miranda-García y col. 2014)
Caffeine	TiO_2	90	30	(Miranda-García y col. 2014)

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

El efecto de la intensidad de radiación solar (kWh/m^2) sobre la degradación del contaminante durante el tratamiento fotocatalítico cuando se utiliza el material luminiscente con objeto de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 y el porcentaje de eficiencia del ZBLAN se presentan en la Figura 25.

Esta Figura muestra la degradación del Azul de Metileno transcurridos 60 minutos de irradiación, frente a la radiación solar global medida durante el desarrollo de cada experimento. También se muestra el porcentaje de eficiencia del ZBLAN. En todos los casos, la eliminación del contaminante se mejora en presencia del material luminiscente. Sin embargo, debemos indicar que la eficiencia del ZBLAN disminuye al aumentar la radiación solar global. Esto indica que la mejora en la actividad fotocatalítica del TiO_2 debida al fenómeno de up-conversion es mayor cuando la intensidad de la radiación solar global es más baja. De modo que el fenómeno de up-conversion se puede apreciar mejor cuando la cantidad de radiación UV incidente es menor, porque cuando la radiación solar global es suficientemente alta el fotocatalizador se activa casi exclusivamente por la radiación UV que proviene del sol.

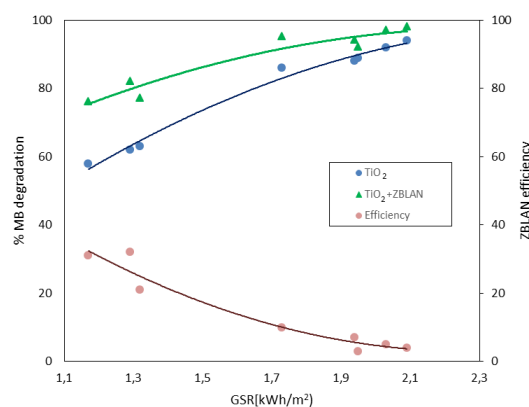


Figura 25. Efecto de la intensidad de radiación sobre la degradación del contaminante: (a) usando TiO_2 como fotocatalizador, (b) bajo el efecto del agente luminiscente, tras 60 minutos de irradiación solar, (c) Eficiencia del ZBLAN.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Los resultados fotocatalíticos observados muestran claras evidencias de que la introducción del material luminiscente en el foto-reactor, permite el uso de los fotones procedentes del NIR, mejorando la actividad del fotocatalizador.

El concepto de la utilización del fenómeno de up-conversion para la mejora de la actividad de materiales fotocatalíticos que absorben en el ultravioleta, que se ha desarrollado en esta investigación, puede expandirse para desarrollar aplicaciones de sistemas solares de tratamientos de aguas residuales, en las cuales la incorporación de materiales luminiscentes podría incrementar la absorción de la luz solar logrando mayores eficiencias energéticas.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.3 Fotocatálisis solar a escala semi-piloto: descontaminación de aguas residuales en un reactor fotocatalítico de lecho fijo con cenizas volcánicas como fotocatalizador

Antes de llevar a cabo el estudio de la actividad fotocatalítica de las cenizas volcánicas negras bajo radiación solar en un reactor de lecho fijo, y con objeto de obtener información relevante sobre la degradación fotocatalítica, se estudió el efecto de la fotólisis directa del contaminante, en ausencia de fotocatalizador. Se realizaron numerosos experimentos en el rango de ángulos cenitales solares estudiado, variando respectivamente la radiación solar global. En todos los casos, la fotólisis es despreciable (siendo la degradación del contaminante inferior al 20%) respecto a los procesos fotocatalíticos. Esto corrobora que la eliminación del Azul de Metileno es debida, fundamentalmente, al proceso fotocatalítico. Además es importante considerar que, cuando las partículas se encuentran en el lecho pueden actuar como filtro interno de la radiación, llegando a ser la parte real del efecto fotocatalítico del proceso global de descontaminación incluso menor que en los experimentos en ausencia de fotocatalizador.

La cantidad de fotocatalizador utilizada, la concentración inicial de contaminante y el caudal volumétrico fueron optimizados en trabajos previos (Esparza y col. 2011), valores que fueron utilizados en todos los experimentos. Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo bajo radiación solar directa, con lo cual se puede producir un incremento de la temperatura del sistema de reacción debido a la radiación incidente. A altas temperaturas la adsorción exotérmica del contaminante es desfavorable, disminuyendo la velocidad de reacción global. Con el aumento de la temperatura del sistema, también se produce una disminución de la concentración de oxígeno disuelto, lo cual puede afectar al proceso global de eliminación del contaminante. En el rango de temperaturas alcanzado durante los experimentos no se observó dependencia de la velocidad de degradación con la temperatura.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

5.3.1. Actividad fotocatalítica

Se realizó un estudio fotocatalítico de degradación del contaminante modelo, utilizando las cenizas volcánicas como fotocatalizador, a distintas intensidades de radiación incidente, tal y como se muestra en la Figura 26. Los resultados muestran una alta eliminación fotocatalítica del contaminante, alcanzando porcentajes de degradación cercanos al 95% después de 300 minutos de reacción bajo radiación solar. Sin embargo, a intensidades de radiación bajas se requiere un mayor tiempo de reacción para eliminar completamente el contaminante.

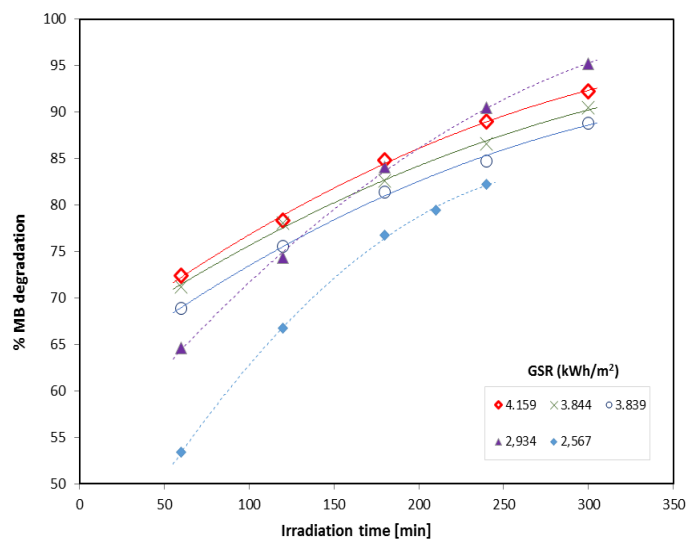


Figura 26. Influencia de la radiación solar global en la degradación del contaminante en distintas estaciones (línea discontinua SCO y línea continua IZO).

Para estudiar la fotoactividad intrínseca del material fotocatalítico, es necesario estudiar también su capacidad de adsorción, examinando las interacciones entre el contaminante modelo y la superficie del catalizador (Hsieh y col. 2008). En la Figura 27 se muestra la eliminación del contaminante por adsorción sobre la superficie del

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

fotocatalizador, en ausencia de luz solar, usando un caudal de alimentación al reactor de $4.4 \text{ cm}^3/\text{s}$. Se comprueba que se trata de un material altamente adsorbente, logrando una eliminación de contaminante de la disolución del 70% transcurrido 300 minutos de reacción.

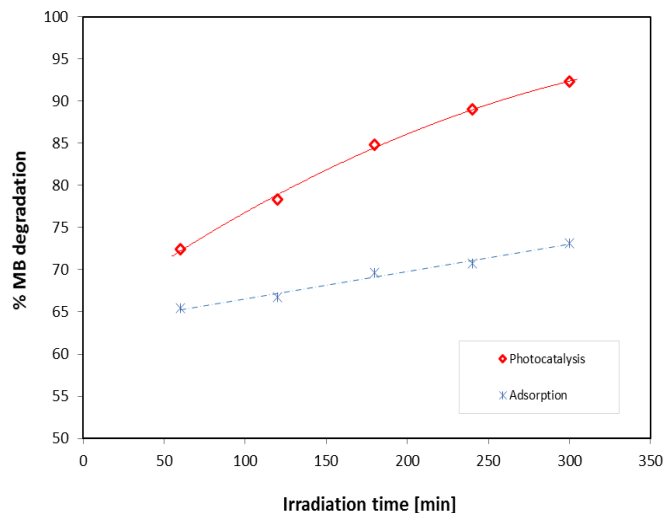


Figura 27. Comparación de la actividad fotocatalítica y la capacidad de adsorción de las cenizas volcánicas negras.

Sin embargo, en el proceso fotocatalítico el contaminante es eliminado completamente tanto del agua contaminada como de la superficie del catalizador. Esto se comprobó en trabajos anteriores utilizando la técnica de FT-IR (Esparza y col. 2011). Cuando se lleva a cabo la reacción fotocatalítica bajo las mismas condiciones de operación, las moléculas del contaminante son adsorbidas en la superficie del catalizador e inmediatamente después son mineralizadas debido a los procesos catalíticos impulsados por la acción de la luz, degradando completamente el contaminante.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Como puede verse en la Figura 28, se observa que el Azul de Metileno puede ser eliminado completamente mediante oxidación fotocatalítica bajo alta intensidad de radiación solar, logrando mejores resultados que los obtenidos cuando se utiliza luz visible artificial como fuente energética para el proceso de descontaminación fotocatalítica en el mismo sistema de reacción.

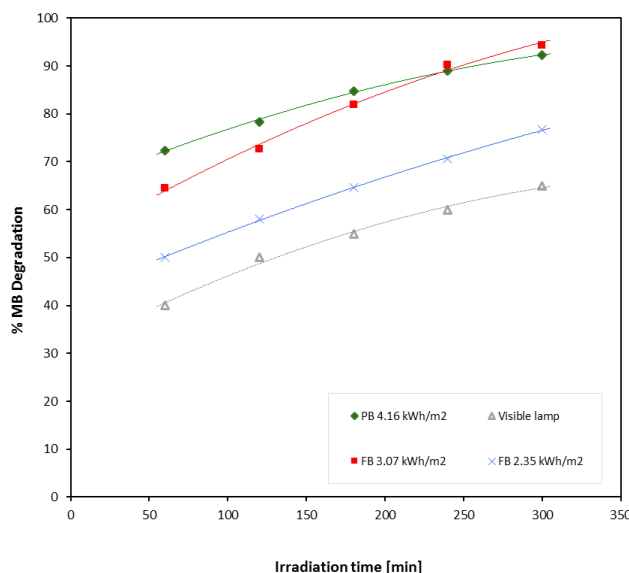


Figura 28. Degradación del contaminante (MB) bajo radiación solar usando distinta configuración del foto-reactor: Lecho fijo (PB) y Lecho fluidizado (FB), partículas del catalizador en el rango de 1.4-1.8 mm y 500-800 μ m, respectivamente.

Estos resultados son mejores que los obtenidos en el proceso de fotocatalisis bajo luz solar en un reactor tipo “slurry”, donde el fotocatalizador, se encuentra en suspensión (Figura 29). Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor agitado usando partículas pequeñas de cenizas volcánicas (200-400 μ m) como catalizador, consiguiéndose una eliminación del contaminante inferior al 60% transcurridas 2 horas de foto-reacción bajo radiación solar.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Por tanto, el proceso fotocatalítico se escaló con el fin de utilizar el fotocatalizador como relleno de un reactor de lecho fijo donde se hacer uso de partículas de mayor tamaño y tener unas condiciones de operación en continuo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en un día soleado típico (radiación solar incidente en el rango 2.9-4.1 kWh/m²) y utilizando el reactor de lecho fijo con flujo continuo como tratamiento fotocatalítico bajo radiación solar, se necesitan en torno a 5 h para eliminar más del 90% del contaminante. Cuando la intensidad de radiación sea inferior se necesitarán tiempos mayores de irradiación para lograr la misma fotodegradación.

Con el fin de evaluar el comportamiento fotocatalítico del lecho fijo bajo radiación solar, se varió la cantidad de catalizador y el caudal volumétrico, con el fin de fluidizar las partículas en el interior del lecho. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 28, donde se aprecia que la degradación fotocatalítica es similar en ambos lechos constituidos por partículas en dos rangos de tamaño. Esto sugiere que las ventajas que presenta el sistema de lecho fluidizado, mayor contacto de las partículas del fotocatalizador y el contaminante, así como una mejor penetración de la luz (Nam y col. 2002), se contrarresta con la utilización de una menor cantidad de catalizador, utilizándose la mitad en el reactor de lecho fluidizado. De modo que se pueden obtener los mismos rendimientos en la foto-reacción de degradación del contaminante usando una menor cantidad de material fotocatalítico.

En la Figura 30 se compara la actividad fotocatalítica de las partículas de cenizas negras volcánicas cuando son activadas por la acción de luz visible artificial con los resultados obtenidos cuando se utiliza radiación solar para degradar el contaminante. Se observa que, para un mismo tiempo de reacción, existe una mayor eficiencia fotocatalítica cuando se emplea como fuente de energía la radiación solar, siendo activado el fotocatalizador por el amplio espectro de la luz solar. Al utilizar la luz solar, la conversión obtenida fue un 46% más alta que la obtenida cuando se activó el fotocatalizador con luz visible artificial.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

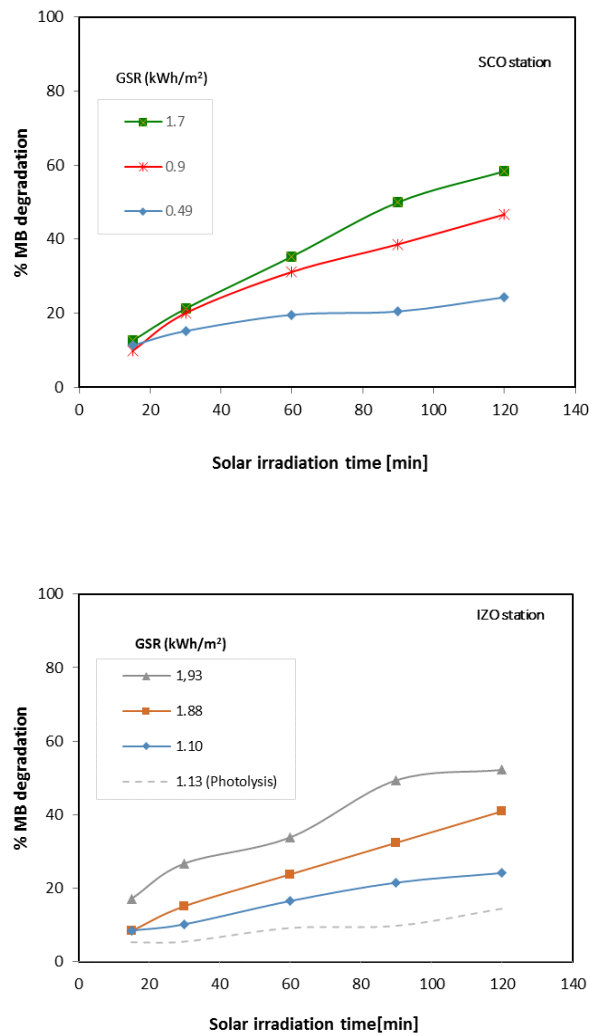


Figura 29. Actividad fotocatalítica de las cenizas volcánicas bajo radiación solar en un reactor discontinuo agitado con las partículas en suspensión (slurry).

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

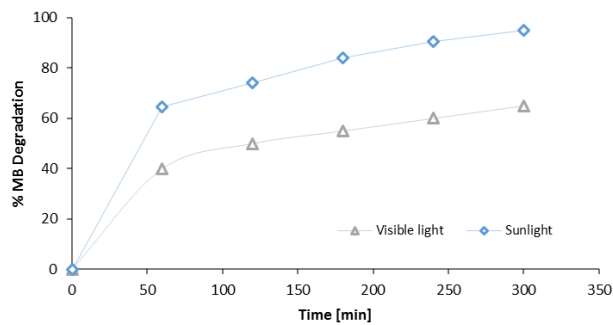


Figura 30. Actividad fotocatalítica bajo radiación solar y luz visible artificial

5.3.2. Reutilización del material fotocatalítico

Se ha estudiado la posibilidad de reutilización del sistema fotocatalítico de lecho fijo. Los resultados se presentan en la Figura 31, donde se observa que el fotocatalizador configurado en lecho fijo puede ser reutilizado, manteniendo una excelente respuesta tras varios ciclos de reutilización. Además, se trata de un material barato y abundante, y su respuesta fotocatalítica es buena bajo una fuente sostenible de radiación, la luz solar.

El sistema fotocatalítico estudiado presenta la posibilidad de ser escalado para llevar a cabo procesos de tratamiento de aguas residuales a escala industrial.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

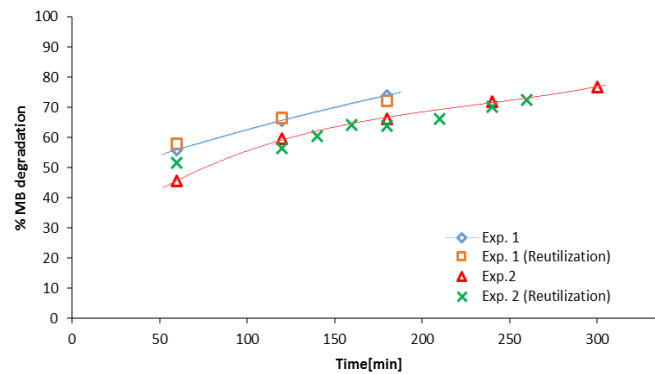


Figura 31. Reutilización del lecho fotocatalítico, radiación solar global en el rango 2.7-2.9 kWh/m².

Por tanto, la utilización de un reactor de lecho fijo o fluidizado para la degradación fotocatalítica de contaminantes presentes en aguas residuales usando como fotocatalizador las cenizas volcánicas activadas bajo radiación solar es un sistema viable y sostenible, pues se obtienen altos porcentajes de eliminación y se usa la luz solar como fuente de energía. Además desde el punto de vista industrial, puede implementarse un proceso de tratamiento de descontaminación de aguas residuales con flujo continuo de operación permitiendo eliminar la etapa de post-tratamiento para separar el catalizador del efluente de agua tratada.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Bibliografía:

- Chen, W., Liu, T.-Y., Huang, T., Liu, X.-H., Zhu, J.-W., Duan, G.-R., Yang, X.-J. 2015. 'In situ fabrication of novel Z-scheme Bi₂WO₆ quantum dots/g-C₃N₄ ultrathin nanosheets heterostructures with improved photocatalytic activity', *Applied Surface Science*, 355: 379-87.
- Chowdhury, P., Moreira, J., Gomaa, H., Ray, A. K. 2012. 'Visible-Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Phenol with Dye-Sensitized TiO₂: Parametric and Kinetic Study', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 4523-32.
- Dante, R. C., Martín-Ramos, P., Sánchez-Arévalo, F. M., Huerta, L., Bizarro, M., Navas-Gracia, L. M., Martín-Gil, J. 2013. 'Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate', *Journal of Solid State Chemistry*, 201: 153-63.
- Dong, F., Zhao, Z., Sun, Y., Zhang, Y., Yan, S., Wu, Z. 2015. 'An Advanced Semimetal–Organic Bi Spheres–g-C₃N₄ Nanohybrid with SPR-Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance for NO Purification', *Environmental Science & Technology*, 49: 12432-40.
- Esparza, P., Borges, M. E., Díaz, L. 2011. 'Studies in a Fixed-Bed Photocatalytic Reactor System Using Natural Materials for Degradation of a Dye Contaminant in Water', *Water, Air, & Soil Pollution*, 218: 549-55.
- Esparza, P., Borges, M. E., Díaz, L., Alvarez-Galván, M. C., Fierro, J. L. G. 2010. 'Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes', *Applied Catalysis A: General*, 388: 7-14.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B. 2004. 'Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: A critical review', *AIChE Journal*, 50: 1051-79.
- Guigang, Z., Jinshui, Z., Mingwen, Z., Xinchun, W. 2012. 'Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts'. Electronic supplementary information (ESI) available: characterization of XRD, FT-IR and UV-Vis spectra for CN-U samples; EPR spectra for bulk and mpg-C₃N₄ samples. See DOI: 10.1039/c2jm00097k', *Journal of Materials Chemistry*, 22: 8083-91.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M. 2001. 'Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water', *Applied Catalysis B: Environmental*, 31: 145-57.
- Hsieh, C.-T., Fan, W.-S., Chen, W.-Y. 2008. 'Impact of mesoporous pore distribution on adsorption of methylene blue onto titania nanotubes in aqueous solution', *Microporous and Mesoporous Materials*, 116: 677-83.
- Jiménez, M., Ignacio Maldonado, M., Rodríguez, E. M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I., Sánchez Pérez, J. A. 2015. 'Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90: 149-57.
- Kailasam, K., Fischer, A., Zhang, G., Zhang, J., Schwarze, M., Schröder, M., Wang, X., Schomäcker, R., Thomas, A. 2015. 'Mesoporous Carbon Nitride-Tungsten Oxide Composites for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution', *ChemSusChem*, 8: 1404-10.
- Li, H., Liu, J., Hou, W., Du, N., Zhang, R., Tao, X. 2014. 'Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity', *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161: 89-97.
- Malato, S., Blanco, J., Fernández-Alba, A. R., Agüera, A. 2000. 'Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin', *Chemosphere*, 40: 403-09.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. 'Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends', *Catalysis Today*, 147: 1-59.
- Méndez-Ramos, J., Acosta-Mora, P., Ruiz-Morales, J. C., Hernández, T., Borges, M. E., Esparza, P. 2013. 'Turning into the blue: Materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonics', *RSC Advances*, 3: 23028-34.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Maldonado, M. I., Malato, S., Sánchez, B. 2014. 'Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water', *Catalysis Today*, 230: 27-34.
- Nam, W., Kim, J., Han, G. 2002. 'Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor', *Chemosphere*, 47: 1019-24.
- Niu, P., Zhang, L., Liu, G., Cheng, H.-M. 2012. 'Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities', *Advanced Functional Materials*, 22: 4763-70.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Prieto-Rodríguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Fernández-Ibáñez, P., Agüera, A., Blanco, J., Malato, S. 2012. 'Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents', *Applied Catalysis B: Environmental*, 128: 119-25.
- Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S., Pavesi, T., Tototzintle, M. J., Maldonado, M. I., Correia, F. V., Moreira, J. C. 2014. 'Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO₂. Influence of photogenerated species', *Environmental science and pollution research international*, 21: 12112-21.
- Shawaqfeh, A. T., Al Momani, F. A. 2010. 'Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy', *Solar Energy*, 84: 1157-65.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibáñez, P., Di Somma, I. 2015. 'Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach', *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171: 90-123.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

6.- Conclusiones

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

90 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

90 / 119

6. Conclusiones

1ª) El composite Carbón/Nitruro de Carbón ($C_{\text{coke}}/g-C_3N_4$) obtenido por tratamiento térmico a 550 °C de una mezcla de carbón y cianurato de melamina presenta buena absorción de luz en el visible pudiendo utilizarse como base para la preparación de fotocatalizadores potencialmente activables con radiación solar.

2ª) La incorporación de Bi como co-catalizador plasmónico en estos composites permite mejorar el comportamiento como fotocatalizador en la región espectral del visible y supone una ventaja económica frente al uso de metales nobles como el Au o el Pt.

3ª) La actividad del fotocatalizador TiO_2 bajo radiación solar se mejora con la incorporación del material luminiscente ZBLAN dopado con tierras raras.

4ª) El efecto de mejora en el proceso fotocatalítico que produce el material luminiscente se manifiesta mejor a intensidades de radiación solar bajas, consiguiéndose hasta un 32% más de fotodegradación del contaminante.

5ª) La comparación de la energía acumulada por el foto-reactor, Q_{UV} , con los datos de la literatura muestran su aplicabilidad en la fotodegradación de un amplio espectro de contaminantes bajo luz solar.

6ª) El material compuesto por cenizas volcánicas negras, en partículas, puede utilizarse como fotocatalizador para la configuración de foto-reactores de lecho fijo o fluidizado usando radiación solar real, para el tratamiento en continuo de efluentes contaminados.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

7.- Publicaciones

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARTA SIERRA RAMOS</i>	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA</i>	09/02/2017 14:01:52
<i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA</i>	09/02/2017 14:05:05

92 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 <i>La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion</i>	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: <i>UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA</i> <i>En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO</i>	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

92 / 119

PUBLICACIONES



	Title20	Year	IMPACT_FACTOR	CATEGORY_DESCRIPTION	CATEGORY_RANKING
1	CLEAN TECHNOL ENVIR	2014	1,934	ENGINEERING, ENVIRONMENTAL	Q2
2	CLEAN TECHNOL ENVIR	2014	1,934	ENVIRONMENTAL SCIENCES	Q2
3	SCI TECHNOL ADV MAT	2015	3,433	MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY	Q1
4	SOL ENERG MAT SOL C	2015	4,732	PHYSICS, APPLIED	Q1
5	SOL ENERG MAT SOL C	2015	4,732	ENERGY & FUELS	Q1
6	SOL ENERG MAT SOL C	2015	4,732	MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY	Q1

Copyright 2017 Thomson Reuters®. Source : Journal Citation Reports

Para cualquier uso derivado de los indicadores u otras preguntas del JCR por favor contactar con infowok@fecyt.es

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605 Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

93 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07
---	----------------------------

93 / 119



Photocatalytic activities of coke carbon/g-C₃N₄ and Bi metal/Bi mixed oxides/g-C₃N₄ nano hybrids for the degradation of pollutants in wastewater

Marta Sierra, Emma Borges, Pedro Esparza, Jorge Méndez-Ramos, Jesús Martín-Gil & Pablo Martín-Ramos

To cite this article: Marta Sierra, Emma Borges, Pedro Esparza, Jorge Méndez-Ramos, Jesús Martín-Gil & Pablo Martín-Ramos (2016) Photocatalytic activities of coke carbon/g-C₃N₄ and Bi metal/Bi mixed oxides/g-C₃N₄ nano hybrids for the degradation of pollutants in wastewater, Science and Technology of Advanced Materials, 17:1, 659-668, DOI: [10.1080/14686996.2016.1235962](https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1235962)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/14686996.2016.1235962>



© 2016 The Author(s). Published by National Institute for Materials Science in partnership with Taylor & Francis



Accepted author version posted online: 21 Sep 2016.
Published online: 12 Oct 2016.



Submit your article to this journal



Article views: 51



View related articles



View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tsta20>

Download by: [University of La Laguna Vicerrectorado]

Date: 03 November 2016, At: 04:20

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

94 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Photocatalytic activities of coke carbon/g-C₃N₄ and Bi metal/Bi mixed oxides/g-C₃N₄ nanohybrids for the degradation of pollutants in wastewater

Marta Sierra^a, Emma Borges^a, Pedro Esparza^b, Jorge Méndez-Ramos^c, Jesús Martín-Gil^d and Pablo Martín-Ramos^e

^aChemical Engineering Department, University of La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain;

^bChemical Department, University of La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain;

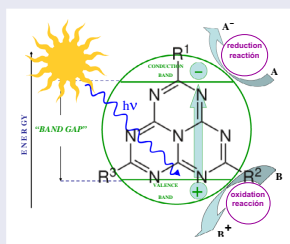
^cPhysics Department, University of La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain;

^dAdvanced Materials Laboratory, ETSIIAA, University of Valladolid, Palencia, Spain;

^eEPSH, University of Zaragoza, Huesca, Spain

ABSTRACT

Different g-C₃N₄ composite systems (coke carbon/g-C₃N₄, Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄) have been assessed as photocatalysts for wastewater pollutants removal. The coke carbon/g-C₃N₄ hybrid, produced by thermal treatment at 550 °C of a composite made from melamine cyanurate and coke, only showed activity under UV-light irradiation. On the other hand, inorganic Bi spheres/Bi mixed oxides/g-C₃N₄ nanohybrids (Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ composites), produced by thermal reduction of Bi₂WO₆ or Bi₂MoO₆ by g-C₃N₄, exhibited a remarkable red-shift, up to 620 nm, and allowed the visible-light driven degradation of the contaminant, albeit in combination with some adsorption.



ARTICLE HISTORY

Received 20 April 2016

Revised 7 September 2016

Accepted 9 September 2016

KEYWORDS

Carbon nitride; coke;
bismuth mixed oxides;
photocatalysis; wastewater
pollutants

CLASSIFICATION

60 New topics/Others; 104
Carbon and related materials;
205 Catalyst / Photocatalyst /
Photosynthesis

1. Introduction

Population growth, improvements in living standards and the increasing pollution of natural resources are major contributors to environmental problems. From an environmental viewpoint, advanced oxidation processes (AOPs) are one of the most sustainable ways of removing pollutants present in both aqueous and gaseous effluents. [1,2] Amongst these, the field of heterogeneous photocatalysis stands out as the one in which technology has undergone the most significant development over the last four decades, owing to its versatility and low cost. [3]

The heterogeneous photocatalytic process has been deemed as particularly promising for the removal of certain persistent pollutants that cannot be removed by conventional wastewater treatments. [4–8] Several semiconductor photocatalysts have been widely studied in

the past decades, mainly TiO₂ and ZnO. [9–11] Based on the band gap usually shown by TiO₂ and ZnO compounds, their photocatalytic activity requires ultraviolet light ($\lambda < 400$ nm), which accounts for only c. 4% of the global solar radiation. On the other hand, the visible range represents around 42% of aforementioned global solar radiation, which encourages the development of visible light-driven photocatalysts, such as carbon nitride (C₃N₄). This material has lately been in the spotlight due to its easily tunable band gap, chemical inertness and stability. Although there are several allotropes of carbon nitride, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) has been shown to be the most stable under ambient conditions. [12–17] The reactivity of this polymeric semiconductor, mainly composed of carbon and nitrogen, [18] can be tuned without major changes in its overall composition.

CONTACT Emma Borges eborges@ull.es; Pablo Martín-Ramos pmr@unizar.es

© 2016 The Author(s). Published by National Institute for Materials Science in partnership with Taylor & Francis.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

95 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

It has found application in energy conversion,[19,20] hydrogen and carbon dioxide storage,[21–24] gas sensors,[25,26] solar cells,[15,27,28] water splitting [29–32] and organic pollutants degradation.[14,16,17,33]

Nevertheless, in spite its moderate band gap (~2.7 eV), this polymer tends to exhibit high recombination rates of electron–hole pairs, thus limiting its practical applications. In order to solve these restrictions and to improve its photocatalytic properties, several strategies have been reported, such as the design of heterojunction composites [34] or the modification of the g-C₃N₄ preparation. [35] The first approach, based on the separation of the electron–hole pairs, is especially suitable to improve the quantum efficiency and photocatalytic performance.

For combination purposes with g-C₃N₄, as an alternative to TiO₂ and ZnO catalysts, metal oxides where the metal has a complete *d* shell (e.g. Bi₂O₃, In₂O₃ or Ga₂O₃) and complex metal oxides containing cations of *d*⁰ and/or *d*¹⁰ electronic configurations (i.e. niobates, vanadates, tungstates, titanates, tantalates and germanates) have been reported as very successful photocatalysts. [36–40] These metal oxides or complex metal oxides possess steep absorption edges in the visible-light region, different from the more structured spectrum of TiO₂-doped materials.

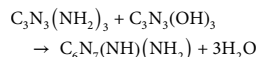
In this paper, different g-C₃N₄ composite systems (coke carbon/g-C₃N₄, Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆/g-C₃N₄) have been assessed in order to enhance g-C₃N₄ intrinsic photocatalytic properties in the degradation of methylene blue (MB), as a wastewater pollutant molecule model. This study aims to build on research previously conducted on the graphene/g-C₃N₄ system by Sierra et al. [41] and Li et al. [42] and on the research effort undertaken by other authors on the Bi-W(Mo) mixed oxides/g-C₃N₄ system, such as Tian et al. [43] on g-C₃N₄/Bi₂WO₆; Xiong et al. [44] on g-C₃N₄/β-Bi₂O₃; Ohno et al. [45] and Aslam et al. [46] on g-C₃N₄/WO₃; Dong et al. [47] on organic Bi-spheres/C₃N₄; and Ma et al. [48] on a g-C₃N₄/RGO/Bi₂WO₆ catalyst with intermediate composition between the two studied systems.

2. Experimental section

2.1. Materials synthesis

Melamine cyanurate (CAS No. 37640-57-6) was supplied by Nachmann S.r.l. (Milan, Italy) with purity higher than 99%; potassium tungstate (CAS No. 7790-60-5, 94%), potassium molybdate (CAS No. 13446-49-6, 98%), bismuth nitrate (CAS No. 10035-06-0, 98%), potassium methoxide (CAS No. 865-33-8, 95%), sulfuric acid (CAS No. 7664-93-9, ACS reagent), sulfolane (CAS No. 126-33-0, 99%) and methylene blue (CAS No. 122965-43-9, dye content ≥82%, certified by the Biological Stain Commission) were purchased from Sigma-Aldrich Quimica SL (Madrid, Spain). All reagents were used without further purification.

g-C₃N₄ was synthesized through direct heating of sulfuric acid-treated melamine cyanurate (SATS) – the product of a catalytic and disrupting reaction of a melamine and cyanuric acid adduct with H₂SO₄ 1 M – according to the procedure reported by Dante et al. [49]. Five grams of SATS powder were heated to 550 °C (at a heating rate of 10 °C min⁻¹) for 50 min in a sealed Vycor® glass vial using a convective tubular oven (Carbolite GVA 12/900; power: 5.460 kW, heating length: 900 mm, T_{max}: 1200 °C) under nitrogen flow and then cooled at a rate of 10 °C min⁻¹, giving a light-yellow product which consists of dehydrated melamine cyanurate, according to the reaction in [50]:



A thorough characterization of the resulting material can be found in previous works.[49–51] The choice of 550 °C for the thermal treatment is supported by the superior photocatalytic performance of the g-C₃N₄ resulting polymerization/condensation reaction at this temperature.[32]

For the preparation of S1 and S2 samples, a mixture consisting of 10% graphitizable carbochemical coke (C_{coke}), supplied by ArcelorMittal, and 90% SATS was dispersed in water with 10% sulfolane and, after sonication for 10 min, it was heated under reflux with vigorous stirring at 150 °C for 48 h. The resulting product, washed with water and alcohol and then dried at 60 °C overnight, basically consisted in a composite of C_{coke} and melamine cyanurate (S1). Heating of S1 at 550 °C for 50 min yielded composite S2, a mixture of C_{coke} and polymeric dehydrogenated carbon nitride (g-C₃N₄).

The Bi/Bi₂WO₆/C₃N₄ composite was prepared by dissolving 0.33 g of potassium tungstate dihydrate (K₂WO₆·2H₂O) and 0.97 g of bismuth nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O) in 60 ml of 10% potassium methoxide, followed by ultra-sonication for 30 min. The resulting precipitate was centrifuged and washed repeatedly with deionized water and alcohol and then dried at 60 °C overnight. Subsequently, it was mixed in an agate mortar with 0.1 g of g-C₃N₄ and heated at 550 °C for 50 min under nitrogen flow. The composite that resulted (S3) was a slightly greenish-yellow product.

The preparation of the Bi/Bi₂MoO₆/C₃N₄ composite (S4) was entirely analogous to that of Bi/Bi₂WO₆/C₃N₄, but using K₂MoO₄. This composite showed two phases with greenish-yellow and metallic colors. The specific surface areas of S1, S2, S3, S4 samples were 4.8, 45.8, 1.5, 1.3 m² g⁻¹, respectively.

2.2. Materials characterization

Infrared spectra were recorded with a Thermo Scientific (Waltham, MA, USA) Nicolet iS50 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, equipped with a built-in

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

96 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO Fecha: 20/02/2017 10:34:07

diamond attenuated total reflectance (ATR) system, in order to identify the chemical functional groups.

X-ray powder diffractograms of the samples were obtained using a Bruker (Billerica, MA, USA) D8 Advance Bragg-Brentano diffractometer, in reflection geometry.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images were collected with an FEI (Hillsboro, OR, USA) Quanta 200FEG microscope equipped with a Genesis energy-dispersive X-ray (EDS) spectrometer system and with a JEOL (Akishima, Tokyo, Japan) JEM-FS2200 HRP microscope equipped with an Oxford instruments INCA Energy TEM 250 EDS probe, respectively.

The diffuse reflectance spectra of the samples were obtained by means of a UV-visible Agilent (Santa Clara, CA, USA) Cary 3 spectrometer equipped with an integration sphere. The materials were not diluted in any matrix to avoid a decrease in the absorbance. The spectra were recorded in diffuse reflectance mode and transformed by the instrument software to equivalent absorption Kubelka-Munk units.

2.3. Photocatalytic activity evaluation

The photocatalytic activity of the different g-C₃N₄ based composites was evaluated using methylene blue as a wastewater pollutant model under artificial light. Photo-oxidation experiments were carried out using a 150 W visible Hamamatsu (Hamamatsu City, Shizuoka, Japan) L2274 Xe-lamp and a 150 W Heraeus (Hanau, Germany)

TQ-150 UV Hg-lamp. The reaction was performed in a stirred photo-reactor with a capacity of 250 ml, placing the UV and visible lamps inside the reactor and keeping the temperature constant at 20 °C. A more detailed description of the experimental setup used for the photodegradation assays can be found in [52].

In all experiments, the initial concentrations of the pollutant (MB) and the photocatalyst were 50 mg l⁻¹ and 0.5 g l⁻¹, respectively. Both materials were placed into the reactor under continuous stirring and aerated by a pump, so as to provide oxygen, for 240 min. Aliquots of wastewater were taken at different times during the photoreaction in order to evaluate the photocatalytic activity of the materials under study. The pollutant degradation was determined by analyzing the MB concentration using an Agilent (Santa Clara, CA, USA) Cary 50 UV-vis spectrophotometer. The contribution of the adsorption of the pollutant on the photocatalytic surface was evaluated in the same reaction conditions, but in the dark.

3. Results and discussion

3.1. Materials characterization

3.1.1. X-ray powder diffraction analysis

As depicted in Figure 1(a), the diffractogram of sample S1 (solid black line) shows a good agreement with that of melamine cyanurate (dotted black line): the peaks appear at the expected theta angles, and differences in

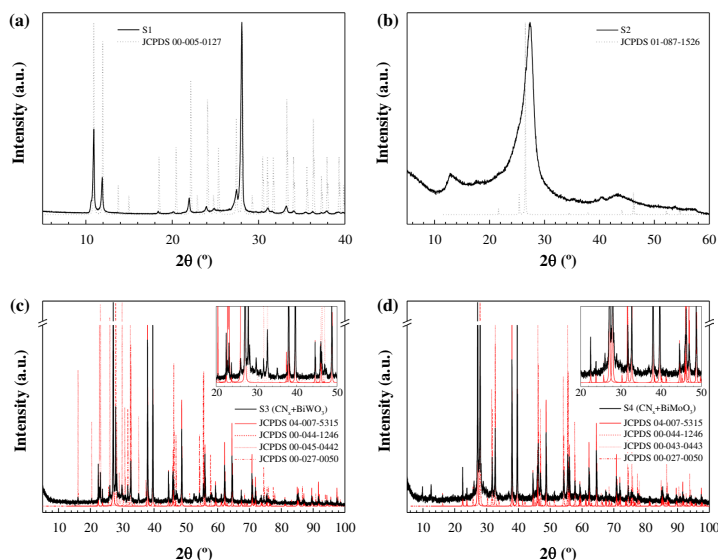


Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of: (a) C_{coke}/melamine cyanurate (S1), (b) C_{coke}/g-C₃N₄ (S2), (c) Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ (S3), and (d) Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ (S4) composites. JCPDS patterns have also been included for comparison purposes.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

intensity can be ascribed to the Bragg–Brentano geometry of the instrument used. On the other hand, the XRD pattern of the sample condensed at 550 °C (S2, Figure 1(b)) provides direct evidence of the formation of g-C₃N₄, since it shows two distinct diffraction peaks around 27.4° (intense) and 12.8° (weak), corresponding to the (0 0 2) reflection with interplanar distance of 3.25 Å and to the (1 0 0) diffraction of in-plane structural periods of tri-s-triazine unit (*d* = 6.91 Å), respectively. [53,54] The shift in the first peak versus that in JCPDS 87-1526 pattern is related to differences in the treatment temperature (a higher treatment temperature induces a tightening of the interplanar distance and stronger interplanar interaction). [50]

The powder diffraction patterns of S3 (see Figure 1(c)) and S4 (Figure 1(d)) show the presence of Bi metal (JCPDS 44-1246), bismuth oxide (JCPDS 27-0050) and either bismuth tungstate (JCPDS 45-0442) or bismuth molybdate (JCPDS 43-0443), according to the ICDD database. The peak at *c.* 2θ = 28° may be ascribed – as noted above – to (0 0 2) in g-C₃N₄, but it can also be assigned to (1 1 3) diffraction plane of Bi₂MO₆ (M = W, Mo). Peaks at 2θ = 38°, 40°, 56°, 62.5°, 65° and 72° can be attributed to (1 0 4), (1 1 0), (0 2 4), (1 1 6), (1 2 2) and (2 1 4) diffraction planes in Bi-nanospheres (JCPDS 04-007-5315). Peaks at 2θ = 33°, 48°, 57° and 59° can be attributed to the (2 0 0), (2 2 0), (3 1 3) and (2 2 6) diffraction planes of Bi₂MO₆ (M = W, Mo).

3.1.2. TEM and SEM images

The texture of the C_{coke}/g-C₃N₄ sample (S2) was studied by TEM (Figure 2). The micrographs evidence the graphenic structure of the composite and provide details on flakes, mosaic structures and domains. It can be observed that the nanosheets of polymeric carbon nitride tend to form crumpled surfaces. These conformations seem to originate from the curled surfaces, which tend to roll up and then shrink by effect of the stabilization needed by the particle sheets, which were constituted by several layers. [50]

The SEM analysis of S3 (Figure 3, left) and S4 (Figure 4, left) composites showed a large quantity of solid Bi-nanospheres in both composites, analogous to those reported by Dong et al. [47]. Nonetheless, in S3 the hybridization of such spheres was with rod-like Bi₂WO₆/g-C₃N₄ crystals (Figure 3, bottom), whereas in S4 a poorer crystallinity was detected for the molybdate/g-C₃N₄ matrix. The elemental analyses by EDS of S3 (Figure 3, right) and S4 (Figure 4, right) composites, albeit not quantitative, support these claims.

3.1.3. Vibrational characterization

The bands in the ATR-FTIR spectrum of S1 (Figure 5(a), black line) correspond to SATS: the peaks at 3381 and 3225 cm⁻¹ can be assigned to the asymmetric and symmetric NH₂ stretching absorptions of melamine, respectively. The broad band around 2600 cm⁻¹ with

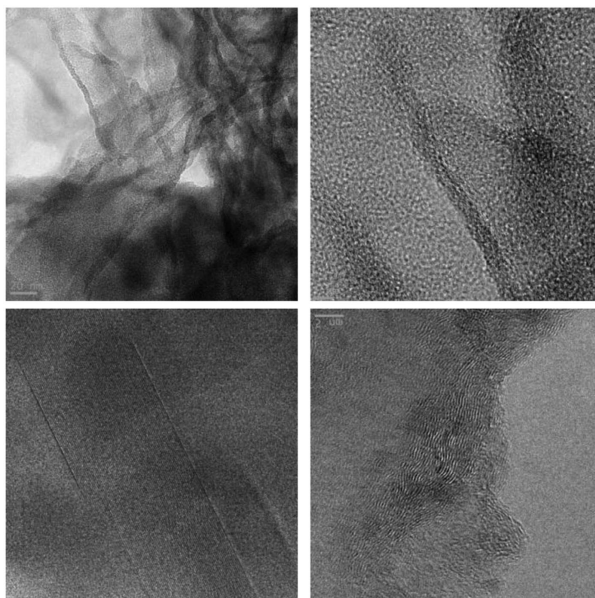


Figure 2. TEM micrographs of S2 (C_{coke}/g-C₃N₄) composite.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

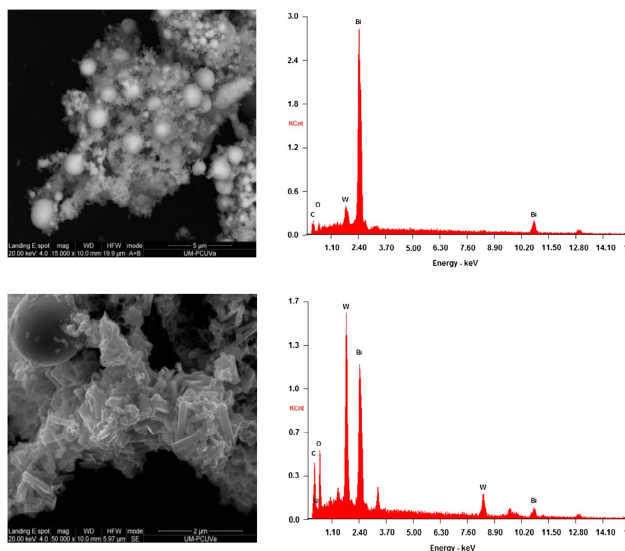


Figure 3. SEM micrographs (left) and EDS analyses (right) of S3 (Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄) composite. The data on top are for the bulk, while the data on the bottom correspond to the Bi₂WO₆/g-C₃N₄ matrix.

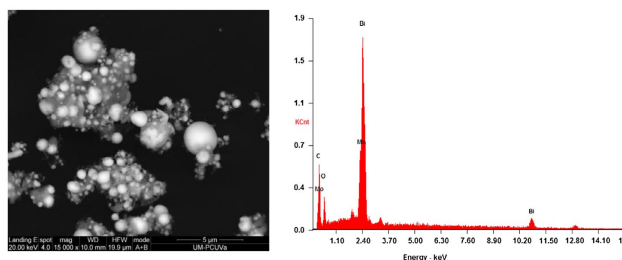


Figure 4. SEM micrograph (left) and EDS analysis (right) of S4 (Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄) composite.

two peaks (2693 and 2500 cm⁻¹) corresponds to amide NH interacting via hydrogen bonding with oxygen within cyanuric acid. The strong peak at 1732 cm⁻¹ is allocated to NH₂ scissoring,[55] while that at 1659 cm⁻¹ relates to a NH₂ bending vibration, as a result of the intermolecular interaction through the NH₂ groups of the melamine molecule. The benzene ring has two intense absorption bands at 1531 cm⁻¹ and 1445 cm⁻¹, associated with the vibrations of C=N and C-N bonds, respectively. The position of the ν(C=O) band at 1780 cm⁻¹ suggests some strengthening of the bond in the carbonyl group.[56] The peak at 1199 cm⁻¹ corresponds to the bridging C-NH-C units.[57] The bands at 1085 cm⁻¹ and 913 cm⁻¹ originate from ring-breathing

vibrations and the band at 762 cm⁻¹ is due to CH wagging in the aromatic ring. The peak at 518 cm⁻¹ is attributed to the side chain in-plane C-N bending vibration. [58] The main effects of the sulfuric acid treatment are the shifting of the cyanuric acid from the amide tautomer to the imidic acid one and the forming of strong hydrogen bonds between the amino groups of melamine and the oxygen of sulfate.[49]

The spectra of S2 (Figure 5(a), red line) shows the pristine g-C₃N₄ peaks at 1628, 1535, 1454, 1394, 1313 and 1230 cm⁻¹, which correspond to the typical stretching modes of C-N heterocycles.[49] In addition, the characteristic stretching mode of triazine units at 806 cm⁻¹ appears with clarity. The absence of C_{coke} bands may be

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

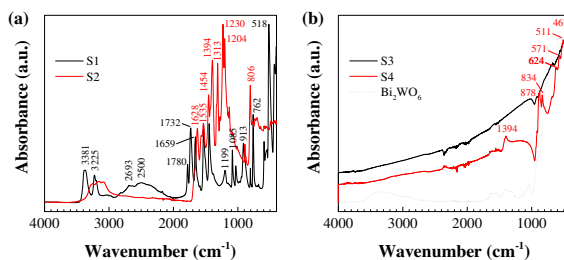


Figure 5. ATR-FTIR spectra of: (a) C_{coke}/melamine cyanurate (S1) and C_{coke}/g-C₃N₄ (S2) composites; (b) Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ (S3) and Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ (S4) composites and Bi₂WO₆ (included for comparison purposes).

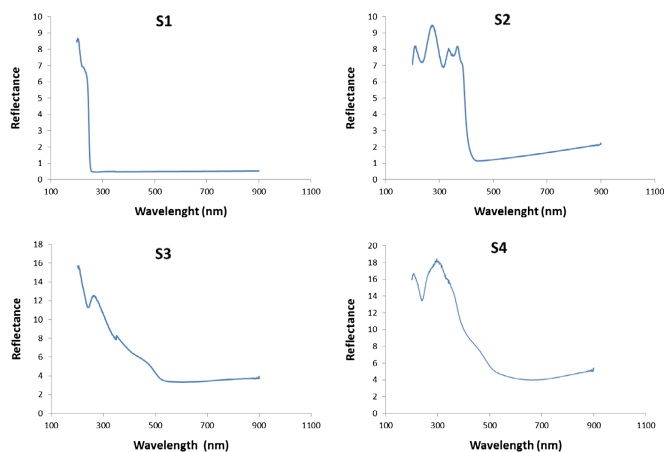


Figure 6. UV-vis diffuse reflectance spectra of (a) S1; (b) S2; (c) S3 and (d) S4 composites.

attributed, on the one hand, to the small proportion of this component in the preparation of the composite and, on the other hand, to its eventual depletion (as it would act as a reductor of dehydrogenated melamine cyanurate).

FTIR spectra of S3 and S4 composites (Figure 5(b)) provide some additional evidence of the presence of g-C₃N₄, Bi₂O₃ and either Bi₂WO₆ or Bi₂MoO₆. The peak at 1394 is related to the stretching modes of CN heterocycles in g-C₃N₄. The peak at 878 cm⁻¹ is close to the calculated β-C₃N₄ IR active mode at 891 cm⁻¹, and the peak at 834 cm⁻¹ can be ascribed to the characteristic breathing mode of triazine units. Nonetheless, the bands at 878 and 834 cm⁻¹ may also be assigned to ν₁ and ν₂ of molybdate, respectively. The absorption peaks around 571 and 624 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations of Bi-O, Mo-O and Mo-O-Mo and that 511 cm⁻¹ to ν(Bi-O-Bi).

3.1.4. Electronic and optical gap characteristics from UV-vis spectra

The UV-vis diffuse reflectance spectra of the samples are depicted in Figure 6. It can readily be observed that, whereas S1 and S2 composites only absorb in the UV region (at λ < 252 nm and λ < 410 nm respectively), S3 and S4 composites cover most of the visible spectrum, starting at λ < 620 nm. The estimated bandgap values E_g (calculated by Tauc plot method with exponent r = 1/2 [59,60]) are summarized in Table 1. While the value obtained for S2 is in the expected range for pure g-C₃N₄ and is typical of a wide-bandgap semiconductor, with Bi/Bi₂MO₆ (M = W, Mo) on g-C₃N₄, there is an obvious enhancement of light absorbance. It is worth noting that the E_g values of S3 and S4 composites are even smaller than that of β-Bi₂O₃ (E_g = 2.50 eV) and close to those reported for WO₃/g-C₃N₄ composites by Kailasam et al. [61]. As described in the literature, [62,63]

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Table 1. Bandgap values for the composites under study.

Sample	Composition	λ_g (nm)	E_g (eV)
S1	C _{coke} /melamine cyanurate	252	4.92
S2	C _{coke} /g-C ₃ N ₄	410	3.02
S3	Bi/Bi ₂ WO ₆ /g-C ₃ N ₄	620	2.00
S4	Bi/Bi ₂ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄	620	2.00

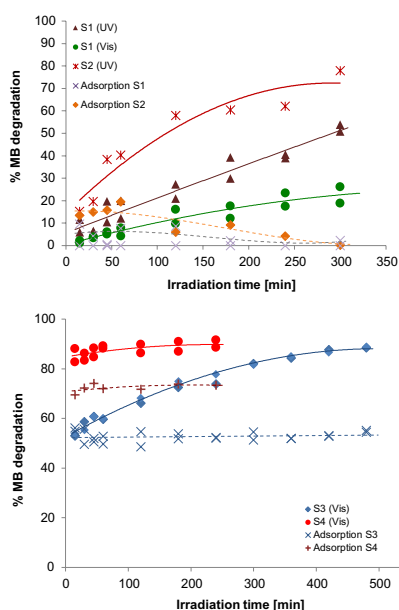


Figure 7. Photoactivity of the four composites under UV/visible light and in the dark.

the incorporation of Bi affects both the photocatalytic activity and the photocatalytic mechanism. Chen et al. [62] proposed a novel Z-scheme photocatalytic mechanism to explain the enhanced photocatalytic efficiency of Bi₂WO₆ and Li et al. [63] attributed the enhanced photocatalytic activity of Bi₂MoO₆ to the efficient separation of photoinduced electrons and holes. The shift of the band gap after coupling Bi₂MO₆ (M = W, Mo) with g-C₃N₄ can be attributed to the surface plasmon resonance (SPR) of Bi, because the collective excitation induced by free electrons of Bi semimetal causes strong SPR-mediated effects,[64] such as an intensive resonant visible-light absorption that can be applied in photocatalysis.

3.1.5. Photocatalytic activity

The four composites were assessed as photocatalysts for the degradation of MB under visible irradiation (Xe lamp) and under UV light (Hg lamp). As expected from the UV-vis spectra, the photocatalytic performance of S3 and S4 under visible light was significantly better than

that of the C_{coke}-based composites (Figure 7). Conversely, under UV irradiation, S1 and S2 composites were more efficient than under visible irradiation. The results are in good agreement with the reported bandgap values.

From the point of view of the global decontamination of an effluent, it is also important to study the adsorption of the pollutant on the catalyst surface provided that, although it is a necessary phenomenon for the occurrence of photo-oxidation, the aim of an AOP is to completely degrade the pollutant by photo-oxidation and not to transfer the pollutant from the effluent to the solid photocatalyst, since otherwise the problem of the removal of the pollutant would not have been solved.

In the C_{coke}-based samples (S1 and S2), the adsorption phenomenon (experiments conducted in the dark) can be deemed as negligible (<4%). On the other hand, for the samples with Bi/Bi₂MO₆ (M = W, Mo), i.e. S3 and S4, a high adsorption of the dye was detected (more than 50% within the first minute of the experiment). Consequently, the decrease in the pollutant concentration cannot be exclusively ascribed to the photocatalytic phenomenon.

4. Discussion

The use of a low initial C_{coke} content in the preparation of S1 and S2 has led it to behave as a reductor for polymeric carbon nitride and to the formation of C_{coke}/CN_x composites with very low amounts of C_{coke}. On the other hand, the heptazine content is only significant in S2, as a result of the thermal condensation. The heptazine content is in fact responsible for the displacement of the absorption from the UV to the visible: thus, S1, with a very low heptazine content, only absorbs at 252 nm, while S2, with an appreciable heptazine content, can absorb up to 410 nm.

Effective absorption in the visible range is only attained in S3 and S4 composites, which consist of g-C₃N₄, Bi metal nanospheres and Bi and W/Mo mixed oxides. The deliberate choice of a low amount of g-C₃N₄ in comparison to the Bi mixed oxides has caused it to act as a reductor, even leading to the formation of Bi in its metal state.

The enhanced visible-light photocatalytic performance for S3 and S4, previously reported for NO removal by a Bi/C₃N₄ catalyst,[47] could be due to the surface plasmon resonance endowed by Bi metal: the SPR property of Bi could conspicuously enhance visible-light-harvesting and charge separation, according to Dong et al. [47].

5. Conclusions

The C_{coke}/g-C₃N₄ hybrid (S2), rich in heptazines, produced by thermal treatment at 550 °C of a composite made from coke and melamine cyanurate (S1), exhibited a UV-light driven photocatalytic activity but not the desirable visible-light response (with an absorption

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

edation at 410 nm) which could allow a more efficient degradation of MB.

On the other hand, S3 and S4 composites, produced by thermal reduction of Bi₂WO₆ or Bi₂MoO₆ by g-C₃N₄, consisted of Bi spheres, Bi mixed oxides and g-C₃N₄ (Bi/Bi₂WO₆/g-C₃N₄ and Bi/Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ composites). These nanohybrids exhibited a high and stable visible-light photocatalytic performance for the removal of MB, notwithstanding the fact that the adsorption of the contaminant could also play a role.

The use of Bi semimetal in S3 and S4 as a plasmonic cocatalyst for boosting visible light photocatalysis (in a similar fashion to Au and Pt) may provide a more economical alternative to the use of noble metals so as to advance photocatalysis efficiency.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This research was supported by the Research Project of Fundación CajaCanarias 'FOTOCAT' [AER01]; the Research project of Fundación CajaCanarias 'MAGEC' [AYE06]; and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness [projects ENE2013-47826-C4-1-R, ENE2013-47826-C4-4-R]. P.M.R. would like to thank Santander Universidades for its financial support through 'Becas Iberoamérica Jóvenes Profesores e Investigadores, España 2016' scholarship program.

References

[1] Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal B: Environ.* 2012;125:331–349.

[2] Sousa MA, Gonçalves C, Vilar VJP, et al. Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. *Chem Eng J.* 2012;198–199:301–309.

[3] Ibhadon A, Fitzpatrick P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts.* 2013;3:189–218.

[4] Muthulingam S, Lee IH, Uthirakumar P. Highly efficient degradation of dyes by carbon quantum dots/N-doped zinc oxide (CQD/N-ZnO) photocatalyst and its compatibility on three different commercial dyes under daylight. *J Colloid Interface Sci.* 2015;455:101–109.

[5] He J, Sun H, Indrawirawan S, et al. Novel polyoxometalate@g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for degradation of dyes and phenolics. *J Colloid Interface Sci.* 2015;456:15–21.

[6] Wang H, Yuan X, Wu Y, et al. Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal. *Appl Catal B: Environ.* 2015;174–175:445–454.

[7] Khan R, Shamshi Hassan M, Uthirakumar P, et al. Facile synthesis of ZnO nanoglobules and its photocatalytic activity in the degradation of methyl orange dye under UV irradiation. *Mater Lett.* 2015;152:163–165.

[8] Song Y, Xu H, Yan J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of agbr/bivo4 composite photocatalyst. *J Nanosci Nanotechnol.* 2014;14:6816–6823.

[9] Phuruangrat A, Yayapao O, Thongtem T, et al. Synthesis and characterization of europium-doped zinc oxide photocatalyst. *J Nanomater.* 2014;2014:1–9.

[10] Lam S-M, Sin J-C, Abdullah AZ, et al. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalin Water Treat.* 2012;41:131–169.

[11] Luo Q, Bao L, Wang D, et al. Preparation and strongly enhanced visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified by conjugated derivatives of polyisoprene. *J Phys Chem C.* 2012;116:25806–25815.

[12] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *J Mater Chem.* 2008;18:4893–4908.

[13] Liu W, Wang M, Xu C, et al. Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study. *J Mol Catal A Chem.* 2013;368–369:9–15.

[14] Wang H, Lu J, Wang F, et al. Preparation, characterization and photocatalytic performance of g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites for methyl orange degradation. *Ceram Int.* 2014;40:9077–9086.

[15] Katsumata K, Motoyoshi R, Matsushita N, et al. Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas. *J Hazard Mater.* 2013;260:475–482.

[16] Doan AT, Thi XDN, Nguyen PH, et al. Graphitic g-C₃N₄-WO₃ composite: synthesis and photocatalytic properties. *Bull Korean Chem Soc.* 2014;35:1794–1798.

[17] Yang M, Hu S, Li F, et al. The influence of preparation method on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/WO₃ composite photocatalyst. *Ceram Int.* 2014;40:11963–11969.

[18] Wang Y, Di Y, Antonietti M, et al. Excellent visible-light photocatalysis of fluorinated polymeric carbon nitride solids. *Chem Mater.* 2010;22:5119–5121.

[19] Kroke E. Novel group 14 nitrides. *Coord Chem Rev.* 2004;248:493–532.

[20] Vinu A. Two-dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content. *Adv Funct Mater.* 2008;18:816–827.

[21] Ito H, Nozaki T, Saikubo A, et al. Hydrogen-storage characteristics of hydrogenated amorphous carbon nitrides. *Thin Solid Films.* 2008;516:6575–6579.

[22] Yang SJ, Cho JH, Oh GH, et al. Easy synthesis of highly nitrogen-enriched graphitic carbon with a high hydrogen storage capacity at room temperature. *Carbon.* 2009;47:1585–1591.

[23] Bai XD, Zhong D, Zhang GY, et al. Hydrogen storage in carbon nitride nanobells. *Appl Phys Lett.* 2001;79:1552–1554.

[24] Li Q, Yang J, Feng D, et al. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture. *Nano Res.* 2010;3:632–642.

[25] Lee SP. Synthesis and characterization of carbon nitride films for micro humidity sensors. *Sensors.* 2008;8:1508–1518.

[26] Lee SP, Lee JG, Chowdhury S. CMOS humidity sensor system using carbon nitride film as sensing materials. *Sensors.* 2008;8:2662–2672.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- [27] Hu S, Ma L, You J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C₃N₄ photocatalysts co-doped with iron and phosphorus. *Appl Surf Sci.* 2014;311:164–171.
- [28] Di Noto V, Negro E. Development of nano-electrocatalysts based on carbon nitride supports for the ORR processes in PEM fuel cells. *Electrochim Acta.* 2010;55:7564–7574.
- [29] Wang Y, Ibad MF, Kosslick H, et al. Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015;211:182–191.
- [30] Chen X, Tan P, Zhou B, et al. A green and facile strategy for preparation of novel and stable Cr-doped SrTiO₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. *J Alloys Compd.* 2015;647:456–462.
- [31] Han Q, Zhao F, Hu C, et al. Facile production of ultrathin graphitic carbon nitride nanoplatelets for efficient visible-light water splitting. *Nano Research.* 2015;8:1718–1728.
- [32] Martín-Ramos P, Martín-Gil J, Dante RC, et al. A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energ.* 2015;40:7273–7281.
- [33] Ai B, Duan X, Sun H, et al. Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. *Catal Today.* 2015;258:668–675.
- [34] Yang M, Hu S, Li F, et al. The influence of preparation method on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/WO₃ composite photocatalyst. *Ceram Int.* 2014;40:11963–11969.
- [35] Shalom M, Inal S, Fettekhauer C, et al. Improving carbon nitride photocatalysis by supramolecular preorganization of monomers. *J Am Chem Soc.* 2013;135:7118–7121.
- [36] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv Mater.* 2012;24:229–251.
- [37] Hernández-Alonso MD, Fresno F, Suárez S, et al. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities. *Energy Environm Sci.* 2009;2:1231–1257.
- [38] Huang H, Han X, Li X, et al. Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr–BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures. *ACS Appl Mater Inter.* 2015;7:482–492.
- [39] Tian N, Huang H, Liu C, et al. In situ co-pyrolysis fabrication of CeO₂/g-C₃N₄ n-n type heterojunction for synchronously promoting photo-induced oxidation and reduction properties. *J Mater Chem A.* 2015;3:17120–17129.
- [40] Huang H, He Y, Lin Z, et al. Two novel Bi-based borate photocatalysts: crystal structure, electronic structure, photoelectrochemical properties, and photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *J Phys Chem C.* 2013;117:22986–22994.
- [41] Sierra U, Álvarez P, Blanco C, et al. New alternatives to graphite for producing graphene materials. *Carbon.* 2015;93:812–818.
- [42] Li X, Dai Y, Ma Y, et al. Graphene/g-C₃N₄ bilayer: considerable band gap opening and effective band structure engineering. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16:4230–4235.
- [43] Tian Y, Chang B, Lu J, et al. Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride–Bi₂WO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities. *ACS Appl Mater Inter.* 2013;5:7079–7085.
- [44] Xiong M, Chen L, Yuan Q, et al. Controlled synthesis of graphitic carbon nitride/beta bismuth oxide composite and its high visible-light photocatalytic activity. *Carbon.* 2015;86:217–224.
- [45] Ohno T, Murakami N, Koyanagi T, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ over a hybrid photocatalyst composed of WO₃ and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under visible light. *J CO₂ Util.* 2014;6:17–25.
- [46] Aslam I, Cao C, Tanveer M, et al. The synergistic effect between WO₃ and g-C₃N₄ towards efficient visible-light-driven photocatalytic performance. *New J Chem.* 2014;38:5462–5469.
- [47] Dong F, Zhao Z, Sun Y, et al. An advanced semimetal-organic Bi Spheres-g-C₃N₄ nanohybrid with SPR-enhanced visible-light photocatalytic performance for NO purification. *Environ Sci Technol.* 2015;49:12432–12440.
- [48] Ma D, Wu J, Gao M, et al. Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/RG0/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Chem Eng J.* 2016;290:136–146.
- [49] Dante RC, Martín-Ramos P, Navas-Gracia LM, et al. Polymeric carbon nitride nanosheets. *J Macromol Sci, Part B.* 2013;52:623–631.
- [50] Dante RC, Martín-Ramos P, Sánchez-Arévalo FM, et al. Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate. *J Solid State Chem.* 2013;201:153–163.
- [51] Chamorro-Posada P, Vázquez-Cabo J, Sánchez-Arévalo FM, et al. 2D to 3D transition of polymeric carbon nitride nanosheets. *J Solid State Chem.* 2014;219:232–241.
- [52] Méndez-Ramos J, Acosta-Mora P, Ruiz-Morales JC, et al. Turning into the blue: materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonics. *RSC Adv.* 2013;3:23028–23034.
- [53] Niu P, Zhang L, Liu G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. *Adv Funct Mater.* 2012;22:4763–4770.
- [54] Zhang G, Zhang J, Zhang M, et al. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *J Mater Chem.* 2012;22:8083–8091.
- [55] Larkin PJ, Makowski MP, Colthup NB, et al. Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes. *Vib Spectrosc.* 1998;17:53–72.
- [56] Seifer GB. Cyanuric acid and cyanurates. *Russ J Coord Chem.* 2002;28:301–324.
- [57] Lau VW-h, Mesch MB, Duppel V, et al. Low-molecular-weight carbon nitrides for solar hydrogen evolution. *J Am Chem Soc.* 2015;137:1064–1072.
- [58] García-López E, Marci G, Serpone N, et al. Photoassisted oxidation of the recalcitrant cyanuric acid substrate in aqueous ZnO suspensions. *J Phys Chem C.* 2007;111:18025–18032.
- [59] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi B.* 1966;15:627–637.
- [60] Morales Escobedo A, Mora Sánchez E, Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S.* 2007;53:18–22.
- [61] Kailasam K, Fischer A, Zhang G, et al. Mesoporous carbon nitride-tungsten oxide composites for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ChemSusChem.* 2015;8:1404–1410.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

103 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

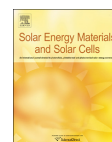
103 / 119

- [62] Chen W, Liu T-Y, Huang T, et al. In situ fabrication of novel Z-scheme Bi₂WO₆ quantum dots/gC₃N₄ ultrathin nanosheets heterostructures with improved photocatalytic activity. *Appl Surf Sci.* 2015;355:379–387.
- [63] Li H, Liu J, Hou W, et al. Synthesis and characterization of gC₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity. *Appl Catal B: Environ.* 2014;160:89–97.
- [64] Yu S, Huang H, Dong F, et al. Synchronously achieving plasmonic Bi metal deposition and I-doping by utilizing BiOIO₃ as the self-sacrificing template for high-performance multifunctional applications. *ACS Appl Mater Inter.* 2015;7:27925–27933.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

104 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07



Solar degradation of contaminants in water: TiO₂ solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials



M.E. Borges^{a,*}, M. Sierra^a, J. Méndez-Ramos^b, P. Acosta-Mora^b, J.C. Ruiz-Morales^c, P. Esparza^c

^a Chemical Engineering Department, University of La Laguna, Spain

^b Physic Department, University of La Laguna, Spain

^c Chemistry Department, University of La Laguna, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 March 2016

Received in revised form

2 June 2016

Accepted 7 June 2016

Available online 17 June 2016

Keywords:

Advanced oxidation process

Photocatalysis

Sunlight irradiation

up-conversion

ABSTRACT

Solar energy, along with other renewable resources, could potentially solve environmental problems, as demonstrated by recent developments in the use of solar energy, such as solar photocatalysis. Solar photocatalytic technology has been demonstrated to be effective for treating groundwater, drinking water, wastewater and air and soil pollution. In this study, a solar photocatalytic application for wastewater decontamination is presented. Luminescent material has been evaluated as up-conversion material for enhancing the photocatalytic activity. Wastewater decontamination by heterogeneous photocatalysis has been developed in a slurry photo-reactor, using TiO₂ as a photocatalyst. The photoactivity of TiO₂ under several sun irradiation conditions was investigated. The up-conversion luminescence agent ZBLAN, a rare-earth (Yb-Er-Tm) co-doped fluoride glass (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF), was incorporated to enhance the solar-driven activity of TiO₂ because this material could transform the unused near-infrared sunlight tail into UV-vis radiation available for photoreaction activation. The use of ZBLAN has demonstrated an improvement over ordinary titanium dioxide photocatalytic activity under sunlight irradiation for the photocatalytic degradation of pollutants in wastewater. Our results demonstrating the contribution of up-conversion luminescence to the improved photoactivity of titanium dioxide suggest that it can be used to develop new technologies for treating wastewater using solar light.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Advanced oxidation processes (AOPs) are new technologies that are useful for removing contaminants present in both aqueous and gaseous effluents. One of these technologies is Heterogeneous Photocatalysis, which is the degradation of organic pollutants in wastewater or in contaminated air by means of a photocatalytic reaction promoted by the action of light on the surface of a semiconductor acting as a photocatalyst.

In recent years, photocatalysis research has focused on the use of semiconductor materials as photocatalysts for the removal of organic and inorganic species from aqueous or gas-phase systems in environmental clean-up, drinking water treatment, and industrial wastewater treatment. Its inertness to chemical environments and its long-term photostability make titanium dioxide (TiO₂) a useful material in many such practical applications.

* Correspondence to: Chemical Engineering Department, Facultad de Química, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, La Laguna, Tenerife 38200, Spain.
E-mail address: eborges@ull.es (M.E. Borges).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.010>
0927-0248/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

TiO₂ has been extensively studied as a photocatalyst, and it has been demonstrated to be a leading semiconductor material with photocatalytic activity for the removal of environmental pollutants [1–4]. TiO₂ has been widely used as photocatalyst for environmental decontamination due to its strong oxidizing power under ultraviolet irradiation, high chemical stability, low cost, and environmental friendliness [5–11]. Additionally, TiO₂ has been regarded as a promising candidate to support the future hydrogen economy [12].

TiO₂ requires photo-excitation with light at wavelengths exceeding the band gap of the active anatase phase (3.2 eV), that is, light at wavelengths lower than 387 nm, which is in the UV range. However, the UV range in sunlight represents only 5–8% of the solar spectrum at sea level, and only a small fraction of sunlight can be used because TiO₂ as a photocatalyst absorbs only the UV spectral range [13], which limits the use of natural sunlight. This limitation results in the requirement for artificial illumination of the catalysts to degrade pollutants for water treatment or air cleaning. This limitation restricts the application of the technology to areas where abundant electricity supplies are available for artificial light implementation. Addressing the need for more

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

105 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

sustainable technologies using photocatalysts that can be activated by natural sunlight is the goal of this and other research.

To significantly improve photocatalytic activity using visible light, the photocatalytic efficiency of TiO₂ has been increased using different strategies, all of which enhance photon absorption. For the purpose of extending its photocatalytic light absorption range, different methods were used, such as doping TiO₂ with heteroatoms or coupling of TiO₂ with other semiconductors with low band gaps [14–16]. In spite of the extensive efforts to dope TiO₂ with C, N, S and transition metal ions such as Ag, Au, Fe, Ru, the photocatalytic activity of TiO₂ in the visible region has remained quite low, an issue that has been addressed in recent articles that have highlighted the issues and challenges associated with the application of photocatalysis [17].

An alternative approach is the up-conversion process, which is the phenomenon whereby some materials emit light that has higher photon energy than the light source. This process is of considerable interest for photocatalytic processes because these materials can produce ultraviolet light from infrared light sources.

Up-conversion photonic processes convert photons from the near infrared range into the UV–visible range through multiphoton and energy transfer mechanisms. Materials such as rare-earth (RE) doped materials, which present efficient up-conversion luminescence, appear as one of the most promising candidates to assist the long-wavelength light harvesting of solar irradiation [18–20]. In fact, this up-conversion photonic approach has already been extensively developed to increase the efficiency of photovoltaic solar cells [21] by shifting the spectrum of solar irradiation and also to increase agricultural production by improving the sunlight conversion efficiency of the photosynthetic process. These up-conversion luminescent materials, which transform unused red and near-infrared (NIR) sunlight into available UV–vis radiation, could increase the photocatalytic activity of semiconductor materials acting as photocatalysts. Transforming the incoming infrared light into blue radiation provides extra photons for absorption by the band-gap of the photocatalytic materials used in advanced oxidation processes for water/air decontamination. Optimizing not only the photocatalyst but also the incident radiation can lead to an endless range of technological possibilities.

In this paper, we present a suitable candidate for highly efficient UV–vis up-conversion emissions: a RE co-doped (Yb–Er–Tm) fluoride glass (ZrF₄–BaF₂–LaF₃–AlF₃–NaF) (ZBLAN) under near-infrared excitation at 980 nm to enhance solar-driven activity of an efficient commercial photocatalyst such as TiO₂.

Several TiO₂ photocatalytic studies using artificial light have been reported in the literature [22–27], but little research has been performed using natural sunlight, which is a source of energy that represents the most economic and sustainable alternative for treating wastewater effluents or air decontamination by photocatalysis.

The aim of this work is to evaluate the performance of TiO₂ as a photocatalyst for wastewater decontamination using sunlight. Additionally, RE-doped ZBLAN was incorporated in the reaction process scheme to enhance the solar-driven photocatalytic activity of TiO₂ because RE-doped ZBLAN crystals could transform the unused red and near-infrared sunlight tail into available UV–vis radiation and increase the activity of the photocatalyst. The photocatalytic activity of TiO₂ under sunlight and the effect of the addition of RE-doped ZBLAN to the photoreactor were investigated under different solar radiation conditions.

2. Experimental section

The photocatalytic activity of TiO₂ (Degussa P25) under sunlight was evaluated using Methylene Blue (MB) as a wastewater

pollutant molecule model. TiO₂ Degussa P25 is a commercial photocatalyst with high photocatalytic activity and is a mixture of anatase and rutile (80:20). ZBLAN crystals used in this study were synthesized with the following composition (in molar percentage): 51.7 ZrF₄–20.7 BaF₂–4.5 LaF₃–3.4 AlF₃–19.7 NaF. ZBLAN crystals were doped with rare earth (RE) constituting RE doped ZBLAN crystals where LaF₃ was completely substituted by YbF₃, ErF₃ and TmF₃ to obtain Yb³⁺–Er³⁺–Tm³⁺ co-doped ZBLAN with 3.5 mol% Yb³⁺, 0.5 mol% Er³⁺ and 0.5 mol% Tm³⁺. The glass was prepared as reported in detail in a previous paper [28].

The photocatalytic oxidation of the pollutant in wastewater was carried out using both artificial UV/visible light and natural sunlight. Photo-oxidation experiments under artificial light were carried out in the laboratory, using a visible Xe-lamp (Hamamatsu L2274, 150W) and a UV Hg-lamp (Heraeus TQ-150, 150W). The reaction was performed in a cylindrical quartz Heraeus UV reactor system (250 mL). Photocatalyst particles and ZBLAN crystals inside the reactor were dispersed in wastewater by magnetic stirring forming a slurry-type photo-reactor with UV and visible lamps positioned coaxially inside the reaction vessel; the reaction temperature was kept constant at 20 °C.

Experiments under sunlight were conducted in stirred photoreactors (50 mL) with parabolic sunlight irradiation concentrators to collect direct and diffuse solar radiation. Quartz reactors were used to maximize the incident radiation intensity. The concentration factor for experiments developed under solar irradiation was 1.5. This factor was calculated as the ratio of the aperture area of the reflector to the area of the receiver. This quantity approximates the factor by which the radiative flux density (W/m²) is increased in the surface of the receiver, compared to the incoming solar radiation. The concentration ratio is commonly expressed as a number of "suns"; for instance, our collector that increased the radiative flux density 1.5 times is said to have a concentration ratio of 1.5 suns. The photocatalytic reactions took place in open spaces where it was possible to completely gather the solar radiation. Two Atmospheric Research Centres were used for these locations: IARC (Institute of Atmospheric Research Center) and IAO (Izaña Atmospheric Observatory), which are at 52 and 2367 m above sea level, respectively. These locations allowed for exact measures of the solar irradiation during the photocatalytic experiments. The intensity of solar radiation was measured using a Kipp & Zonen CMP-21 pyranometer. The study of the photo-degradation of the pollutant was executed on sunny days, from March to May between sunrise and sunset with solar zenith angles (SZA) in the 67–40° and 43–14° range.

Reaction variables were maintained constant in both reaction systems: wastewater (50 mg L⁻¹ of MB as pollutant model molecule) and photocatalyst (TiO₂ Degussa 0.5 g L⁻¹) were introduced into the reactor and continuously stirred and aerated to provide oxygen. RE-doped ZBLAN (0.26 g L⁻¹) was added when studies of the up-conversion phenomenon were performed. Aliquots of wastewater were taken during the photoreaction to evaluate the photocatalytic activity for the decontamination process. The MB concentration in wastewater was determined using a UV–vis spectrophotometer (Varian Model Cary 50) at the maximum wavelength peak (λ=663 nm). The optical absorption spectrum of RE-doped ZBLAN was measured by an ultraviolet–visible–infrared spectrophotometer (Perkin-Elmer Lambda 9) with a resolution of 0.5 nm.

3. Results and discussion

The use of heterogeneous solar photocatalysis for wastewater treatment is gaining interest. In fact, the use of solar energy in the treatment of urban and industrial effluents could be an effective,

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

106 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

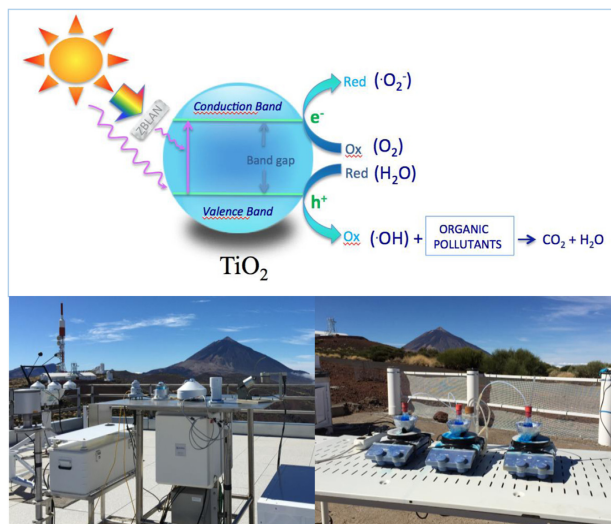


Fig. 1. Photocatalytic device for testing wastewater solar decontamination.

economical solution to several environmental problems. Any industrial application of a photocatalytic process requires a photo-reactor, which can efficiently bring solar photons and wastewater pollutants into contact with the photocatalyst. The photocatalytic process was optimized in this experimental study. Reactors made of quartz with a small reaction volume were used, and solar radiation was efficiently collected to achieve uniform distribution of sunlight inside the reactors (Fig. 1). A significant problem with heterogeneous catalysts is the poor distribution of the solar radiation entering the reactor due to absorption, reflection, and scattering effects of the catalyst particles. If the catalyst loading is too high, the resulting turbidity leads to lower overall efficiencies of the photochemical process because not enough sunlight can penetrate inside the reactor. In this study, an optimized photocatalyst loading was used, as has been studied in previous papers [29].

Before testing the photocatalytic activity of TiO_2 under natural sunlight using MB as a test compound, and to obtain relevant information about the photocatalytic degradation, the direct photolysis of this contaminant was examined in the absence of photocatalytic material (TiO_2). A large number of experiments were performed at two different ranges of solar zenith angles studied, varying the global intensity of radiation. As observed in Fig. 2, both photolysis effects could be neglected with respect to their corresponding photocatalysis. It was confirmed that the contaminant was removed through photocatalysis, as was observed for other wastewater pollutants. Additionally, suspended titanium dioxide can play the role of the inner filter for radiation, and the real photolytic part of the global decontamination process in the presence of a titanium dioxide suspension should be much smaller than that shown by the experiments conducted in the absence of a photocatalyst.

The amount of the photocatalyst and the initial concentration of the reactant were optimized in previous papers [29]; these optimized values were used in all of the experiments performed in this work. Photocatalytic systems are usually operated at room temperature, but with the incident energy, the temperature may

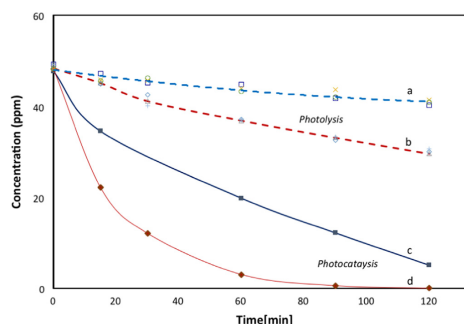


Fig. 2. Disappearance of MB by photolysis and by photocatalysis under solar natural light at several zenith solar angle range: 67–40 (a, c), 43–14 (b, d).

increase. At high temperatures, the exothermic adsorption of the pollutant becomes unfavorable and tends to be a rate-limiting step that leads to decreased activity and thus a reduction in the global reaction rate. The dissolved oxygen concentration in the medium is also reduced, and hence, degradation is affected. In the range of temperatures observed during the experiments (27–46 °C), a weak dependency of the degradation rates on temperature was observed.

The incident light intensity is expected to be one of the rate-controlling parameters of the wastewater decontamination by photocatalysis. To demonstrate this effect, experiments were carried out at different levels of incident light intensity, and the degradation of MB at different irradiation times is reported in Fig. 3.

As shown, the MB was completely removed by photocatalytic oxidation at high intensities of solar irradiation, achieving better TiO_2 activities than those found when artificial visible light was used as the incident light source for the photocatalytic

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

107 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

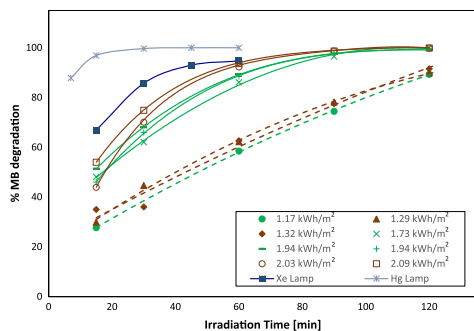


Fig. 3. Photocatalytic activity of TiO₂ under solar irradiation at several locations: IARC (green), IAO (brown) and using artificial light (Xe and Hg Lamps) (blue). Solar zenith angles in the range: 67–40° (dashed line) and 43–14° (continuous line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

decontamination process. These results are similar to those observed when UV artificial light was used: complete removal of the contaminant. Accordingly, on a typical sunny day (global incident solar radiation intensity in the range of 1.94–2.09 kWh/m²), it would take approximately 1.5 h to completely remove the contaminant. Higher irradiation times would be necessary when the level of solar incident light intensity is low.

The reaction rate is directly proportional to the intensity of radiation (W/m²); a linear variation is usually observed at low intensities, while beyond a certain intensity, the dependency varies depending on the reactor conditions and the nature of the pollutant [30]. The kinetics of the disappearance of MB follow an apparent first-order agreement with a generally observed Langmuir-Hinshelwood mechanism (Fig. 4), with the reaction rate being proportional to the MB adsorption, which becomes proportional to the MB concentration at low concentration levels. The photocatalytic reaction rate's apparent constants were found to be in the range of 0.0174–0.0476 min⁻¹, which is similar to values in the literature [31].

Our studies of solar photocatalytic degradation have shown that the reaction rate increases with the square root of the intensity of solar radiation at high intensity levels when mass-transfer limitations are not reached, as has also been shown in the literature [32]. The reason for this square root relationship has been reported in several studies [9,30,33,34] and is primarily attributed to the bulk recombination of photoelectron-hole pairs within the catalyst particles. At low levels of illumination the

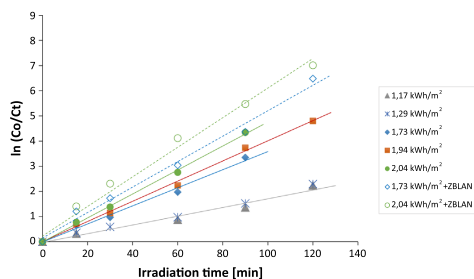


Fig. 4. First-order linear transforms of the disappearance of MB by photocatalysis under sunlight irradiation at several global solar radiations.

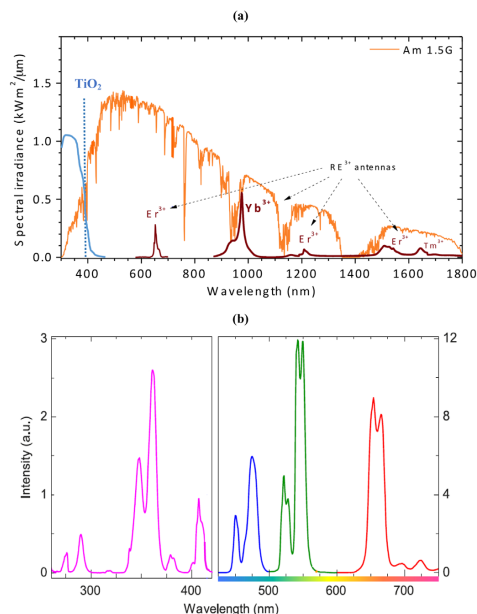


Fig. 5. (a) Solar irradiation standard spectrum (AM 1.5G), main absorption bands of rare-earth (RE) ions (Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺), position of band-gap for TiO₂ photocatalytic material and absorption band of TiO₂. (b) Up-conversion emission-spectra of rare-earth-doped crystals (ZBLAN) in the UV wavelength range (graphic on the left) and visible wavelength range (graphic on the right).

degradation rate is first-order in intensity [34].

The primary drawbacks of solar TiO₂ photocatalytic oxidation are the fact that TiO₂ is capable of absorbing only 4–5% of the solar energy spectrum and the slow degradation kinetics observed for many pollutants [35]. The plot in Fig. 5(a) shows the solar irradiation spectrum and the band-gap position for TiO₂ photocatalytic material. This figure demonstrates that only a small fraction of the solar radiation can be absorbed by the photocatalyst. To enhance the efficiency of the photocatalytic wastewater decontamination process under solar irradiation, photocatalytic oxidation with TiO₂ could be combined with the use of a photo-converter material.

To harvest solar energy more efficiently, rare-earth-doped crystals (ZBLAN) were introduced into the reaction system in which the ZBLAN crystals with up-conversion properties could transform visible light beyond the absorption edge of TiO₂ into ultraviolet light and efficiently activate the photocatalytic material.

The rare-earth-doped crystals (ZBLAN) transform the unused red and near-infrared radiation into available UV light. Fig. 5(a,b) illustrates this effect. The rare-earth ions (Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺) absorb photons from the red and near-infrared range of the spectrum of the sun (Fig. 5(a)) and emit high-intensity UV and visible radiation by up-conversion (Fig. 5(b)). The RE ions transform the red and NIR sunlight into UV-radiation, increasing the amount of UV that reaches the TiO₂ semiconductor surface and therefore optimizing the photonic process. The UV-vis-NIR optical absorption of the Yb³⁺-Er³⁺-Tm³⁺ triply-doped ZBLAN crystals is dominated by the large infrared absorption cross-section of the Yb³⁺ ions (which has the largest absorption cross-section of all RE

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

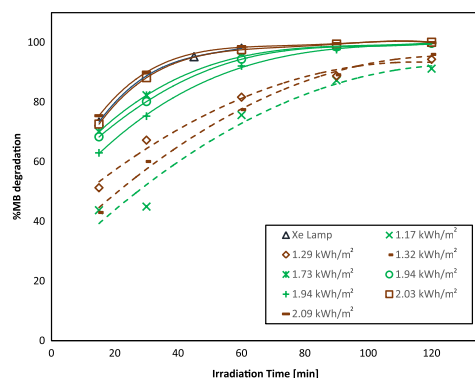


Fig. 6. Photocatalytic activity of TiO_2 acting with the up-conversion luminescence agent (ZBLAN) under solar irradiation at several locations: IARC (green) and IAO (brown) and using artificial light (Xe lamp). Solar zenith angles in the range: 67–40° (dashed line) and 43–14° (continuous line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

elements) at approximately 980 nm.

The effect of the up-conversion material on the activity of the photocatalyst was evaluated under different solar irradiation conditions. The results were comparable with those obtained from laboratory-scale experiments using artificial light in the Visible and UV range (Fig. 6).

For the same solar radiation intensities depicted in Fig. 3, higher rates of MB degradation were found when ZBLAN crystals were incorporated in the reaction medium. Even for high solar radiation intensity, photocatalytic activities were similar to those found when artificial visible light was used as the light source. When TiO_2 photocatalytic semiconductor particles are surrounded by RE-doped up-conversion crystals (ZBLAN), which have the ability to transform the unused red and near-infrared energy from the sun into available UV light, the UV radiation that reaches the surface of the TiO_2 particles is increased, producing better yields. This effect was previously observed by authors in reference [18] using artificial visible light and taking advantage of the IR fraction of the energy by transforming it into usable UV with titanium dioxide.

The dashed lines in Fig. 4 indicate that the reaction of photocatalytic degradation of MB in the presence of up-conversion crystals agrees with first-order kinetics, as well. The rate constants obtained when ZBLAN is present in the reactor (in the range of 0.0221–0.0566 min^{-1}) were higher than those values previously observed for TiO_2 without the up-conversion luminescence agent under solar light irradiation. This result indicates that the degradation rate of pollutants, with up-conversion material transforming solar radiation, is faster than that without ZBLAN. In the presence of ZBLAN, the reaction rate increased as the irradiation level increased, and experiments conducted under low intensities of sunlight showed greater differences compared to experiments without ZBLAN.

The radiant power density (W_{UV}/m^2) data provide information regarding the energy reaching any surface in the same position with regard to the sun. However, many parameters (incident photons passing through the reactor without interacting with the catalyst, directions of light scattering, size distribution of the TiO_2 particles suspended in the liquid, etc.) influence the catalytic activity and the effect of incident light. The use of experimental time

as the dependent calculation unit could lead to misinterpretation of results because the differences in the incident radiation in the reactor during an experiment are not taken into account. Some authors [6,36] have proposed the solar energy parameter (Q_{UV}) as a useful approach for the treatment of data obtained in real solar experiments using a relationship between the experimental time, reactor volume, collector surface and radiant power density. With a parameter combining data from experiments performed on several days, a comparison with other experiments is possible.

To make a comparison between our results and the data taken from the literature, the solar energy parameter ($Q_{UV,n}$) was used, defined as the accumulated energy (per unit of volume, kJ/l):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + UV_{G,n} \Delta t_n \left(\frac{A_c}{V_{TOT}} \right) \quad (1)$$

where t_n is the experiment time for each sample, $UV_{G,n}$ is the average UV radiation (W/m^2) during the experiment time, A_c is the collector surface, V_{TOT} is the total volume of wastewater being treated, and $Q_{UV,n}$ is the accumulated energy (per unit of volume, kJ/l) incident on the reactor for each sample taken during the experiment.

As shown in Table 1, the accumulated energy has been calculated for different zenith angles in the range between 67–40° and 37–14°. The accumulated energy values for each SZA range are of the same order of magnitude, as is the percentage of MB degradation. The time evolution of pollutant degradation during the photocatalytic process (a) and the photocatalytic process enhanced with ZBLAN as an up-conversion agent (b) in terms of the solar energy parameter are presented in Fig. 7. The degradation of MB increases as $Q_{UV,n}$ increases, due to increased UV radiation reaching the photocatalytic surface.

As shown in Fig. 7(a), the photocatalytic oxidation of the pollutant increases with the intensity of solar radiation, achieving a maximum degradation at a certain value of radiation reaching the photocatalytic system ($68 W/m^2$). The presence of ZBLAN crystals (Fig. 7(b)) improves the degradation process due to increased UV radiation received by the TiO_2 due to the up-conversion phenomenon, and a saturation effect of the radiation intensity from an average intensity of $68 W/m^2$ was observed.

Table 2 shows the percentage of degradation of MB using TiO_2 as a photocatalyst under different solar irradiation conditions (experiments developed at several stations, solar zenith angle ranges and altitudes) and the efficiency of the up-conversion luminescence agent on the overall decontamination process. The efficiency was determined by comparing the photocatalytic activity of TiO_2 with those values obtained when ZBLAN crystals, capable of transforming the incident sun radiation, were added to the reactor.

Maximum degradation of MB (in the range 92–94%) was observed after 60 min of irradiation time for optimal solar irradiation at noon (low solar zenith angle range) and high altitude (better atmospheric conditions without agents filtering solar light).

Some important conclusions can be derived from the incident

Table 1. Experimental data for several solar zenith angles and 60 min irradiation time. $Q_{UV,n}$: solar energy parameter, t_{30W} : normalized illumination time.

SZA	$UV_{average}$ (W/m^2)	Q_{UV} (kJ/L)	t_{30W} (min)	% Degradation (TiO_2)	% Degradation ($\text{TiO}_2 + \text{ZBLAN}$)
67–40°	40	23	79	62	82
53–40°	57	36	162	63	77
37–14°	68	47	122	92	97
38–24°	78	57	194	94	98

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

109 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

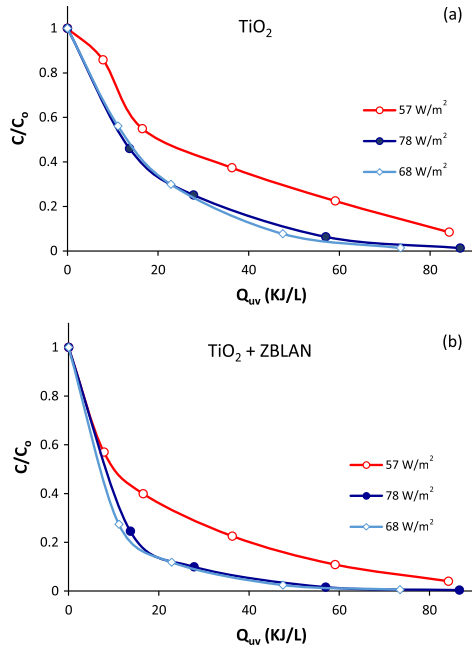


Fig. 7. Evolution of pollutant degradation during the sun-driven photocatalytic process at several average UV radiations v.s. solar energy parameter. (a) TiO₂ as a photocatalyst, (b) photocatalytic process enhanced with ZBLAN as an up-conversion agent.

light; when experiments were developed at small solar zenith angle range (continuous lines in Figs. 3 and 6), the solar radiation had a greater ultraviolet component percentage, leading to better photocatalytic activity. Observing experiment E1 as an example, when the SZA is in the range 66–40° the MB removal after 60 min is 58%; however, the degradation for experiment E5 is 88% after 60 min, with the SZA value in the range of 37 to 25°. At the same zenith angles, experiments made at higher altitudes (IAO station) showed better yields due to better weather conditions favoring the incident radiation in the reactor. The most favorable solar conditions were found at high altitude and low degrees of solar zenith angle, allowing for maximum degradation of the pollutant after 60 min of solar photocatalytic treatment.

The effect of the solar radiation intensity (kWh/m²) on MB

Table 2.

Data from TiO₂ photocatalytic activity evaluation: station, solar zenith angle (SZA) range, altitude in meters above sea level (m.a.s.l.) and global solar radiation (GSR).

Station	SZA	Altitude (m.a.s.l.)	GSR (kWh/m ²)	% degradation (TiO ₂)	% degradation (TiO ₂ +ZBLAN)	ZBLAN efficiency (%)
E1	IARC 66–40°	52	1.17	58	76	31
E2	IAO 67–40°	2367	1.29	62	82	32
E3	IAO 53–40°	2367	1.32	63	77	21
E4	IARC 43–35°	52	1.73	86	95	10
E5	IARC 37–25°	52	1.94	88	94	7
E6	IARC 41–20°	52	1.94	89	92	3
E7	IAO 37–14°	2367	2.03	92	97	5
E8	IAO 38–24°	2367	2.09	94	98	4
Xe-Lamp	Lab	–	–	95	98	3
Hg-Lamp	Lab	–	–	100	–	–

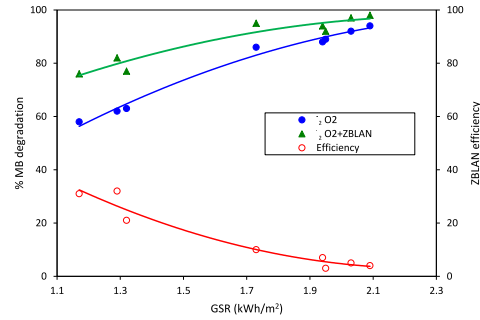


Fig. 8. Effect of intensity of radiation on pollutant degradation: (a) using TiO₂ as photocatalyst and (b) under the effect of the up-conversion agent after 60 min of solar irradiation; (c) ZBLAN efficiency on photocatalytic activity.

degradation during the photocatalytic wastewater treatment when the ZBLAN up-conversion material was used to improve the photocatalytic activity of TiO₂ and the efficiency of the ZBLAN crystals are presented in Fig. 8.

Fig. 8 shows the results for the degradation of MB after 60 min of irradiation against global solar radiation measured during the total time of irradiation using TiO₂ as a photocatalyst and using the luminescence up-conversion agent. The ZBLAN efficiency percentage is also shown. In all cases, the pollutant removal was improved when RE-doped ZBLAN material was incorporated. However, the RE-doped ZBLAN efficiency decreased when the global solar radiation increased. This result indicates that the improvement of the photocatalytic activity of the TiO₂ due to the up-conversion phenomenon is better when global radiation intensity is low. The up-conversion phenomenon is best seen when the amount of UV radiation incident is lower because when the total amount of incident radiation is sufficiently high, the photocatalyst is almost exclusively activated by the incident UV radiation from the sun.

The photocatalytic results observed provide clear evidence that the introduction of luminescent material into the photo-reactor allows for the use of (converted) NIR photons, enhancing the photoactivity of the catalyst.

When the experimental data are compared with those in the literature, as in Table 3, it is shown that at any solar zenith angle range, our accumulated energy data values exceed the values of the data in the literature. This result confirms the possibility of degrading the majority of pollutants studied in the literature when solar light and titanium dioxide as a photocatalyst were used. The ZBLAN crystals can be used to decrease the irradiation time needed for wastewater decontamination by solar light.

The concept developed in this research could be further

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605 Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA 09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA 09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Table 3.

Data in the literature of the photocatalytic degradation of several pollutants under sunlight. $Q_{UV,n}$: solar energy parameter, t_{30W} : normalized illumination time.

Pollutant	Catalyst	$Q_{UV,n}$ (kJ/L)	Degradation (%)	Refs.
Thiabendazole	TiO ₂	13	100	[36]
Acetamiprid	TiO ₂	21	50	[36]
Imazalil	TiO ₂	50	100	[36]
Vydine-Triadimenol	TiO ₂	42.5	50	[34]
Bisphenol A	TiO ₂	39	100	[6]

Pollutant	Catalyst	t_{30W} (min)	Degradation (%)	Ref.
Acrinathrin	TiO ₂	510	100	[37]
Hydroxybiphenyl	TiO ₂	60	60	[5]
Ibuprofen	TiO ₂	60	80	[5]
Isoproturon	TiO ₂	60	20	[5]
Acetaminophen	TiO ₂	90	50	[5]
Atrazine	TiO ₂	90	70	[5]
Caffeine	TiO ₂	90	30	[5]

expanded to solar devices for wastewater treatment in a pilot plant in which the addition of rare-earth-doped materials would facilitate increased solar absorption and thus higher energy conversion efficiency.

4. Conclusions

The photocatalytic activity of TiO₂ for wastewater treatment under sun light was studied to determine the influence of the intensity of radiation reaching the sample.

Rare-earth-doped materials – (Yb-Er-Tm) co-doped fluoride glass (ZrF₄–BaF₂–LaF₃–AlF₃–NaF) – were incorporated into the sunlight-driven photocatalytic process, leading to TiO₂ photocatalytic activity improvements of up to 32%. The results demonstrated that the UV radiation that reached the TiO₂ catalytic particles was increased due to the addition of up-conversion luminescence material.

The rate of degradation of the wastewater pollutant in the presence of ZBLAN was up to 100% under 60 min of solar radiation, while comparative degradation with TiO₂ without an up-conversion agent is achieved after approximately 90 min using solar light to activate the photocatalyst.

The RE-doped ZBLAN efficiency decreased when the global solar radiation intensity increased, as the global UV radiation was high enough to activate the photocatalyst. The comparison of the accumulated energy ($Q_{UV,n}$) data we obtained with those data described in the literature shows that it is possible to degrade all pollutants, regardless of zenith angle range.

The photocatalytic results demonstrate that luminescent material enhances the photoactivity of TiO₂. The up-conversion material provides significant potential for the development of an integral solar active photocatalytic process by the appropriate conversion of the incident photons. Sunlight can therefore be used for wastewater decontamination processes, resulting in considerable economic savings.

Acknowledgments

This research was supported by the Research Project of Fundación CajaCanarias "FOTOCAT", (AER01), the Research Project of Fundación CajaCanarias "MAGEC", (AYE06) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project ENE2013-47826-C4-1-R and Project ENE2013-47826-C4-4-R). The authors thank the Izaña Atmospheric Research Center (IARC) of the Meteorological State

Agency of Spain (AEMET) in Tenerife for its collaboration.

References

- [1] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Sand Supported Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts for Water Decontamination Applications, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 248–254.
- [2] H. Khalilian, M. Behpour, V. Atouf, S.N. Hosseini, Immobilization of S, N-co-doped TiO₂ nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photo-reactor under visible and sunlight irradiation, *Sol. Energy* 112 (2015) 239–245.
- [3] Z. Jiang, D. Jiang, Z. Yan, D. Liu, K. Qian, J. Xi, A new visible light active multifunctional ternary composite based on TiO₂-In₂O₃ nanocrystals heterojunction decorated porous graphitic carbon nitride for photocatalytic treatment of hazardous pollutant and H₂ evolution, *Applied, Catal. B: Environ.* 170–171 (2015) 195–205.
- [4] L. Zhu, M. Hong, G.W. Ho, Fabrication of wheat grain textured TiO₂/CuO composite nanofibers for enhanced solar H₂ generation and degradation performance, *Nano Energy* 11 (2015) 28–37.
- [5] N. Miranda-García, S. Suárez, M.I. Maldonado, S. Malato, B. Sánchez, Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catal. Today* 230 (2014) 27–34.
- [6] E. Mendes, A. Sousa, T. Pavest, M. Jiménez, M.I. Maldonado, F. Verissimo, J. Costa, Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO₂. Influence of photogenerated species, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (21) (2014) 12112–12121.
- [7] G. Marquez, E.M. Rodriguez, M.I. Maldonado, P.M. Alvarez, Integration of ozone and solar TiO₂-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater, *Sep. Pur. Technol.* 136 (2014) 18–26.
- [8] M.B. Fisher, D.A. Keane, P. Fernández-Ibáñez, J. Colreavy, S.J. Hinder, K. G. McGuigan, S.C. Pillai, Nitrogen and Copper doped visible light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination, *Appl. Catal. B: Environ.* 130 (2013) 8–13.
- [9] L. Prieto, S. Miralles, I. Oller, P. Fernández, A. Agüera, J. Blanco, S. Malato, Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents, *Appl. Catal. B: Environ.* 128 (2012) 119–125.
- [10] D. Venieri, A. Fraggadaki, M. Kostadima, E. Chatzisyneon, V. Binas, A. Zachopoulos, G. Kiriakidis, D. Mantzavinos, Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalytic characterization and disinfection performance, *Appl. B: Environ.* 154–155 (2014) 92–101.
- [11] J. Podporska-Carroll, E. Panaitescu, B. Quilty, L. Wang, L. Menon, S.C. Pillai, Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes, *Applied, Catal. B: Environ.* 176 (2015) 70–75.
- [12] E. Pulido, O. González, A. Ortega, C.R. López, M.N. Suárez, J.M. Doña, J.A. Navío, F.D. Hernández, J. Pérez, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (5) (2013) 2144–215.
- [13] P. Esparza, T. Hernández, M.E. Borges, M.C. Álvarez-Galván, J.C. Ruiz-Morales, J. L.G. Fierro, TiO₂ modifications by hydrothermal treatment and doping to improve its photocatalytic behaviour under visible light, *Catal. Today* 210 (2013) 135–141.
- [14] V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino, P. Ciambelli, Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 170–171 (2015) 153–161.
- [15] W. Li, Influence of electronic structures of doped TiO₂ on their photocatalysis, *Phys. Status Solidi RRL* 9 (1) (2015) 10–27.
- [16] I. Nitoi, P. Oancea, M. Raileanu, M. Crisan, L. Constantin, I. Cristea, UV-vis photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 677–682.
- [17] A. Ibbadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218.
- [18] J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, T. Hernández, M.E. Borges, P. Esparza, Turning into the blue: materials for enhancing TiO₂ photocatalysis by up-conversion photonic, *RSC Adv.* 3 (2013) 23028–23034.
- [19] S. Obregón, G. Colón, Evidence of upconversion luminescence contribution to the improved photoactivity of erbium doped TiO₂ systems, *Chem. Commun.* 48 (63) (2012) 7865–7867.
- [20] W. Wang, W. Huang, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Different Upconversion properties of β-NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive TiO₂, *ACS Applied, Mater. Interfaces* 6 (1) (2014) 340–348.
- [21] B. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2329–2337.
- [22] H. Lin, W. Deng, T. Zhou, S. Ning, J.X. Long, Iodine-modified nanocrystalline titania for photo-catalytic antibacterial application under visible light illumination, *Appl. Catal. B: Environ.*, 176–177 (2015) 36–43.
- [23] J. Podporska-Carroll, E. Panaitescu, B. Quilty, L. Wang, L. Menon, S.C. Pillai, Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 176–177 (2015) 70–75.
- [24] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Changa, W. Shenga, C. Huc, S. Cao,

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

111 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- C-doped hollow TiO₂ spheres; in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.* 165 (2015) 715–722.
- [25] Y. Koo, G. Littlejohn, B. Collins, Y. Yun, V.N. Shanov, M. Schulz, D. Pai, J. Sankar, Synthesis and characterization of Ag-TiO₂-CNT nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light, *Compos. Part B: Eng.* 57 (2014) 105–111.
- [26] X. Liang, Q. Zhang, C.T. Chang, High performance photocatalytic degradation by graphene/titanium nanotubes under near visible light with low energy irradiation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (7) (2015) 4887–4894.
- [27] T.D. Pham, B.K. Lee, Disinfection of *Staphylococcus aureus* in indoor aerosols using Cu-TiO₂ deposited on glass fiber under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 307–308 (2015) 16–22.
- [28] J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, M. Sierra, A. Redondas, E. Ruggiero, L. Salassa, M.E. Borges, P. Esparza, Rare-earth doped colour tuneable up-conversion ZBLAN phosphor for enhancing photocatalysis, *Opt. Mater.* 41 (2015) 98–103.
- [29] P. Esparza, M.E. Borges, L. Díaz, M.C. Alvarez-Galván, J.L.G. Fierro, Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes, *Appl. Catal. A: General.* 388 (2010) 7–14.
- [30] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review, *AIChE J.* 50 (2004) 5.
- [31] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, C. Elaloui, J. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 145–157.
- [32] P. Chowdhury, J. Moreira, H. Gomaa, A. Ray, Visible solar light driven photocatalytic degradation of phenol with dye sensitized TiO₂: parametric and kinetic study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 4523–4532.
- [33] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Appl. Catal. B: Environ.* 170–171 (2015) 90–123.
- [34] A.T. Shawaqfeh, F.A. Al Momani, Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy, *Sol. Energy* 84 (7) (2010) 1157–1165.
- [35] S. Malato, P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [36] M. Jiménez, M.I. Maldonado, E.M. Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, E. Saggioro, I. Carra, J.A. Sánchez, Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90 (2015) 149–157.
- [37] S. Malato, J. Blanco, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin, *Chemosphere* 40 (2000) 403–409.

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

112 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

112 / 119

Solar photocatalysis at semi-pilot scale: wastewater decontamination in a packed-bed photocatalytic reactor system with a visible-solar-light-driven photocatalyst

M. E. Borges¹ · M. Sierra¹ · P. Esparza²

Received: 22 June 2016 / Accepted: 16 November 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Particles of natural volcanic ashes as photocatalyst configured in a packed-bed photocatalytic reactor were studied for the photodegradation of wastewater pollutants under solar light. The photocatalytic system was equipped with a cylindrical parabolic sunlight concentrator, and the photocatalytic treatment has been developed with a continuous flow of wastewater under sunlight irradiation. The influence of incident radiation, amount of photocatalyst, and several configurations in the photoreactor hydrodynamics were studied. Moreover, results obtained were compared with those obtained from the photolysis and adsorption studies. Good photocatalytic activities have been observed, and this allows concluding that heterogeneous photocatalytic system in a packed bed is an effective method for wastewater pollutants removal. In a sunny day, more than 90% of the contaminant can be removed after 5 h by the continuous-flow photocatalytic treatment of the wastewater in the packed-bed reactor under sunlight. The possibility of combining the renewable energy (solar energy) and the photocatalytic technology, by means of a sustainable photocatalytic material, offers a powerful alternative in the wastewater treatment sector.

Keywords Solar photocatalysis · Packed-bed reactor · Photodegradation · Photocatalyst · Volcanic ashes

✉ M. E. Borges
eborges@ull.es

¹ Chemical Engineering Department, University of La Laguna, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

² Chemistry Department, University of La Laguna, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38200 La Laguna, Tenerife, Spain

Published online: 24 November 2016

Introduction

Many industries, such as textiles, paper, rubber, plastics, and cosmetics, generate wastewater containing synthetic dyes which are not removed in conventional wastewater treatment (Lam et al. 2012; Esparza et al. 2010a; Punzi et al. 2015). The use of heterogeneous solar photocatalysis is gaining interest for wastewater treatment, air decontamination (Rao et al. 2012; Sarkar et al. 2015; Monteiro et al. 2015), and water-splitting to produce clean energy (Wang et al. 2009a; Liao et al. 2012; Melián et al. 2013; McCullagh et al. 2011). In fact, the use of solar energy in treatment of urban and industrial effluents could be an effective, economical solution to several environmental problems. The application of photocatalytic oxidation processes, in particular, heterogeneous photocatalysis, is essentially based on physico-chemical processes capable of producing important changes in the chemical structure of the pollutants. These techniques offer radical intermediates (HO[•]) highly reactive, capable of destroying a wide range of organic pollutant in wastewater.

The heterogeneous photocatalysis using a semiconductor and light irradiation involves a series of oxidation–reduction reactions which can be used to degrade most organic compounds on the catalyst surface (Wang et al. 2009b). The possibility of using sunlight allows the treatment cost to be reduced, due to the use of sustainable renewable energy.

Any industrial application of a photocatalytic process requires a photoreactor which can efficiently bring solar photons and photocatalytic reaction reagents into contact with the photocatalyst. The physical geometry of the solar photoreactors is of critical importance in ensuring that solar radiation is efficiently collected. In this sense, conventional operating parameters, such as temperature, pressure, and

 Springer

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

113 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

mixing, may be less important for the purposes of optimal operation of the photocatalytic process (Spasiano et al. 2015). With a heterogeneous catalyst, one of the major problems in the performance of a solar photoreactor is achieving uniform distribution of sunlight inside the reactor, due to absorption, reflection, and scattering effects by the catalyst particles. Poor distribution of the solar radiation entering the reactor leads to lower overall efficiencies of the photochemical process. In fact, if the catalyst load is too high, the resulting turbidity prevents that enough sunlight from penetrating inside the reactor.

Traditionally, the photocatalytic activity has been investigated in slurry-type reactors (Thennarasu et al. 2013; Borges et al. 2014; Adams et al. 2008) using the catalyst in suspension or with the photocatalytic material immobilized on inert-solid supports (Nogueira and Jardim 1996; He et al. 2016; Vaiano et al. 2015; Hanaor and Sorrell 2014; Khalilian et al. 2015; Borges et al. 2015). Most studies in bibliography have been centered on the photodegradation of organic compounds in aqueous medium using TiO_2 as photocatalyst. However, inherent difficulties with the separation of fine powders (like TiO_2) after photocatalytic decontamination process have stimulated its use in the immobilized form, avoiding the filtration step (Nogueira and Jardim 1996).

The reactor configuration utilizing slurry suspensions of catalyst allows larger contact area than the immobilized systems. However, the main disadvantage of using photocatalyst slurries is that the particles have to be separated which make the process economically unsustainable, being a limitation of using this kind of reactor on an industrial scale. The performance of the photocatalytic process in a packed-bed catalytic reactor configuration would allow the continuous use of the photocatalytic process by eliminating the post-treatment step in the wastewater decontamination process (Peill and Hoffmann 1996; Ferguson and Hering 2006); besides, high-volume wastewater treatment could be implemented operating in a continuous-flow mode. Several types of photoreactors are described in the bibliography (Khalilian et al. 2015; Esparza et al. 2010a, b; Dong et al. 2015), among them, packed-bed and fluidized-bed reactors.

In this investigation, a natural volcanic material as photocatalyst configured in a packed-bed photocatalytic reactor was studied for wastewater pollutant photodegradation using solar light. Volcanic ashes (VA) from volcanic lava soil occurring in the Canary Islands were used as photocatalyst (Esparza et al. 2010a, b; Borges et al. 2008). This is a natural material with a high adsorption performance (Esparza et al. 2010b), which improve the mass transfer condition and the separation of h^+/e^- pairs (Dong et al. 2015). Volcanic ashes are attractive for their high surface area as well as their low costs. This material can be used as photocatalyst in large particles avoiding the use of

the catalyst in powder form, and it has an optimum particle size in order to be easily separated from wastewater after photocatalytic treatment. Methylene blue was selected as a wastewater pollutant model compound that provides a simple and standard way to measure the photocatalytic activity of the studied material.

Photocatalytic studies in a packed-bed reactor using natural materials to remove organic dyes from sewage under artificial light have been reported in bibliography (Esparza et al. 2010b), but in this investigation, the evaluation of VA as photocatalyst under sunlight has been developed. The possibility of combining renewable energy (solar energy) and photocatalytic technology, by means of a sustainable photocatalytic material, offers a powerful alternative in the wastewater treatment sector.

Experimental section

Volcanic ashes particles from volcanic soil in Canary Islands were grinded and sieved in the range 1.40–1.80 mm and 500–850 μm to constitute the packed catalytic bed and the fluidized catalytic bed, respectively. This material was used as photocatalyst for solar-assisted photodegradation of contaminants in wastewater.

Volcanic ashes are porous natural materials (specific surface area: 5.7 m^2/g , porosity: 45.4%) mainly constituted by labradorite, augite, ferrous magnesium hornblende, and titanomagnetite. It can be noticed that Ti element is present in two natural compounds present in natural volcanic material (ferrous magnesium hornblende and titanomagnetite) so that volcanic material shows photocatalytic activity itself absorbing light at longer wavelengths than TiO_2 , in the wavelength range of the visible-NIR region (400–900 nm), being their band-gap 2.8 eV corresponding to a wavelength of 450 nm (Esparza et al. 2010a; Borges et al. 2008).

The experimental setup used for solar-driven photocatalytic reactions (Fig. 1) consists of a packed-bed photocatalytic reactor, a feed storage container (150 mL) aerated by a pump to provide oxygen, and a peristaltic pump to maintain a continuous flow of wastewater along the photocatalytic bed. The packed-bed reactor was constituted by a cylindrical quartz tube to maximize the incident radiation intensity (18 cm long, 1 cm external diameter) filled with VA particles (3.4 g), surrounded by a cylindrical parabolic light concentrator which allows concentrate the sunlight radiation. The equation of light concentrator parabola is $y = 0.0133x^2$ with vertex (0, 0) and focus (0, 18.75).

The photocatalytic activity of the material studied, VA, was evaluated using MB (20 mg L^{-1}) as wastewater pollutant model to be photocatalytically degraded under sunlight radiation, and results were compared with those

 Springer

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

114 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07

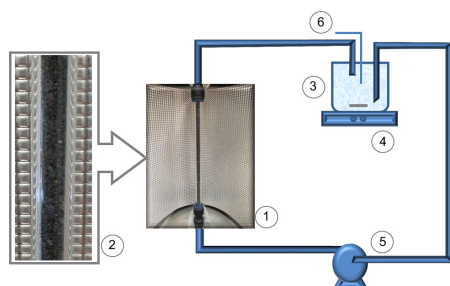


Fig. 1 Experimental setup of packed-bed reactor: (1) photoreactor and cylindrical parabolic sunlight concentrator, (2) zoom view of the photocatalytic reactor, (3) feed storage container, (4) agitation, (5) peristaltic pump, and (6) inlet air

obtained when artificial light at laboratory scale was used: visible Xe lamp (Hamamatsu L2274, 150 W). In this case, the experimental setup used for photodegradation reaction was described in a previous work (Esparza et al. 2010b).

The solar photocatalytic experiments were conducted in the packed bed with an optimized continuous wastewater flow rate of $4.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ (Esparza et al. 2010b), and some experiments were developed decreasing the wastewater flow rate ($2.0 \text{ cm}^3/\text{s}$) and the catalyst amount (1.25 g) in order to achieve fluidization of the photocatalytic particles into the photoreactor.

The effectivity of the wastewater decontamination treatment in the packed bed was determined by measuring the variation in MB concentration during photoreaction time. The MB concentration was determined using a UV-Vis spectrophotometer (Varian Model Cary 50) at its maximum wavelength ($\lambda = 663 \text{ nm}$).

Experiments under sunlight were conducted on sunny days from June to July between sunrise and sunset with solar zenith angles (SZA) in the range 80° – 6° . A cylindrical parabolic sunlight irradiation concentrator was used in order to collect direct and diffuse solar radiation. The photocatalytic reactions took place in open spaces located at the Institute of Atmospheric Research Center where it was possible to gather correctly the solar radiation and in order to have exact measures of the solar irradiation during the course of the photocatalytic experiments. The intensity of solar radiation was measured using a Kipp & Zonen CMP-21 pyranometer and a Kipp & Zonen UVS-A-T radiometer (these instruments belong to the BSRN network (Baseline Surface Radiation Network) (station; #61, IZA), the radiation data consisted of 1-min measurements, and they were integrated to calculate the global solar radiation (GSR) incident on the photocatalytic reaction system during the time involved on the experiments. The above-mentioned open spaces were located in two places of the Izaña Atmospheric Research Center belonging to the

Meteorological State Agency of Spain (AEMET): the Santa Cruz Observatory (IARC station) and the Izaña Atmospheric Observatory (IAO station) at 52 and 2367 m above sea level, respectively.

In order to evaluate the effect of using the catalyst in a packed-bed configuration, some preliminary experiments were developed in a slurry reactor with a suspension of VA particles (200 – $400 \mu\text{m}$). These photocatalytic experiments were conducted in quartz stirred photoreactors (50 mL) under sunlight irradiation, with sunlight irradiation concentrators. Wastewater (50 mg/L MB) and photocatalytic particles (3 g/L VA) were introduced into the reactors, continuously stirred, and aerated to provide oxygen.

Adsorption experiments were developed in the same photocatalytic reaction system in the dark (without radiation source).

Results and discussion

Before testing the efficiency of the photocatalytic packed-bed reaction system under natural sunlight using MB as test compound, and in order to obtain relevant information about the photocatalytic degradation, the direct photolysis of the model molecule was examined in the absence of the photocatalytic material. Several experiments were made at the range of solar zenith angle studied, varying, respectively, the global intensity of radiation. In all cases, photolysis was negligible (less than 20% of pollutant degradation) with respect to the corresponding photocatalytic process. As observed for other wastewater pollutants, the photocatalytic nature of the contaminant disappearance can be confirmed. In addition, it must be considered that the particles in the packed bed can play the role of inner filter for the radiation, and the real photolytic part of the global decontamination process in the presence of the VA should be much smaller than that shown by the experiments made in the absence of photocatalyst.

The amount of the photocatalyst in the packed-bed, initial concentration of the reactant, and flow rate were optimized in previous papers (Esparza et al. 2010b); those optimized values were used in all the experiments developed. The photocatalytic reaction system was operated under solar radiation, and the incident energy may increase the temperature of the wastewater during the treatment. At high temperatures, the exothermic adsorption of the pollutant becomes unfavorable and tends to be rate-limiting step that leads to decreased activity and thus reduction in the global reaction rate. The dissolved oxygen concentration in the medium is also reduced and hence degradation is affected. In the range of temperatures achieved during the experiments, no dependency of the degradation rates with temperature was observed.

Springer

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

115 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Experiments were carried out at different levels of incident light intensity, expecting to be one of the rate-controlling parameters of the wastewater decontamination by photocatalysis, and the MB degradation at different irradiation times were recorded (Fig. 2). The results showed a high photocatalytic contaminant removal, reaching degradation percentages close to 95% after 300 min of sunlight irradiation.

To explore the intrinsic photoactivity of the material studied to remove pollutants, it is also important to analyze its adsorption capacity by examining the interactions between the model molecule and the catalyst surface (Hsieh et al. 2008). Figure 3 shows the removal of MB in wastewater by adsorption onto VA, in the absence of sunlight, using 4.4 cm³/s as reactor feed flow rate. As for the absorptive capacity of the VA, it should be noted that it is a highly adsorbent material achieving a contaminant removal of 70% after 300 min. Nevertheless, photocatalytic process has the main advantage of completely removing the contaminant both from the contaminated water and from the surface of the photocatalyst. This fact has been proved by FT-IR technique in previous papers (Esparza et al. 2010b). When the photocatalytic process was performed under the same operating conditions, the MB molecule was adsorbed on the catalyst surface and was immediately mineralized due to catalytic process assisted by light, obtaining a complete removal of contaminants by mineralization and, therefore decontaminating wastewater.

As it can be seen in Fig. 4, the MB can be completely removed by photocatalytic oxidation at high intensities of solar irradiation, achieving better activities than those found when artificial visible light was used as a source of incident light for the process of photocatalytic decontamination in the studied photocatalytic packed-bed system.

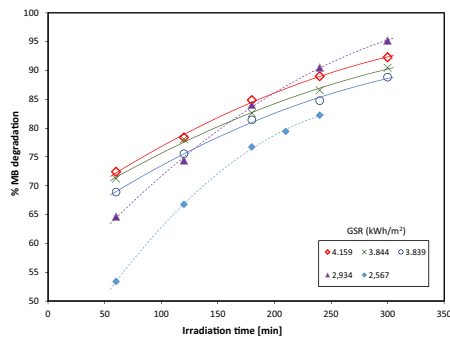


Fig. 2 Influence of the global solar radiation on the pollutant degradation for several locations (dashed lines IARC station, continuous lines IAO station)

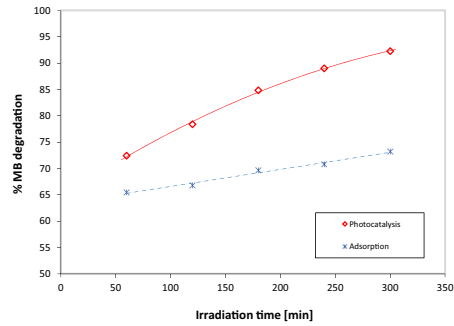


Fig. 3 Comparison between the photoactivity and the adsorption capacity of the volcanic ashes

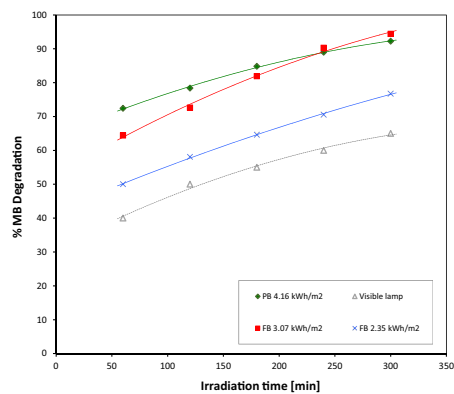


Fig. 4 Pollutant degradation under sunlight for several photoreactor configurations: packed bed (PB) and fluidized bed (FB), particles of photocatalyst in the range 1.40–1.80 mm and 500–850 μm, respectively

Results are better than those observed when VA particles were used as a suspension in wastewater in a slurry reactor under sunlight (Fig. 5). Slurry batch experiments using VA particles (200–400 μm) in suspension as photocatalyst were performed, degrading less than 60% of the pollutant after 120 min of photoreaction under solar radiation.

Therefore, the photocatalytic process was scaled up in order to use a photocatalytic packed-bed configuration with larger particles and continuous recirculating operation. Accordingly, in a typical sunny day (global incident solar radiation intensity in the range 2.9–4.1 kWh/m²), it would take about 5 h to remove more than 90% of the contaminant by the continuous-flow photocatalytic treatment in the packed-bed reactor under sunlight. Higher irradiation times



Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003 La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Fecha: 20/02/2017 10:34:07
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

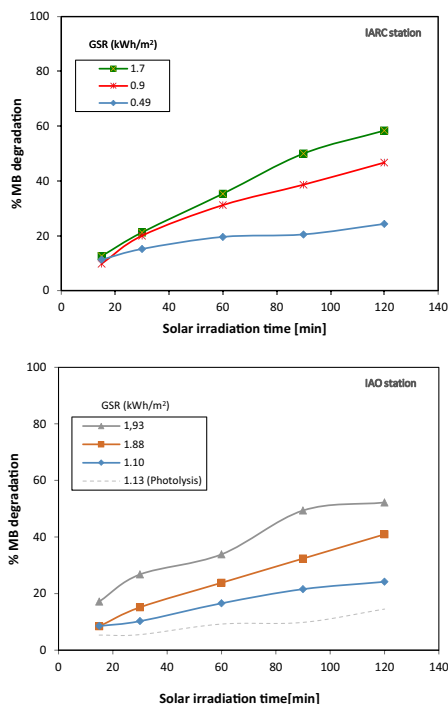


Fig. 5 Photocatalytic activity of VA under sunlight radiation (slurry batch experiments)

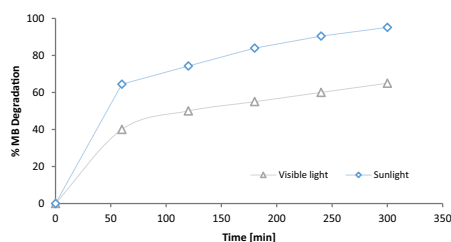


Fig. 6 Photocatalytic activity under sunlight and visible radiation

would be necessary when the level of solar incident light intensity is low.

In Fig. 6, the photocatalytic activity of the VA photocatalyst when it was activated by artificial visible light is compared with those results obtained when solar radiation is used to degrade the pollutant. As can be seen, for the same irradiation time, there was a better catalytic efficiency

when the sunlight was used as energy source, being activated the photocatalyst by the wide spectrum of the sunlight. In the case of using sunlight, the conversion obtained was 46% higher than that obtained when the photocatalyst was activated by artificial visible light.

The possibility of reutilization of the photocatalytic packed bed was studied. Results have been presented in Fig. 7 showing that the photocatalyst in the packed-bed configuration can be reused. This photocatalyst is recoverable and maintains an excellent response after the reutilization cycles. In addition, it is based on inexpensive and abundant raw materials, and its photocatalytic response is good in the presence of sustainable energy from sunlight. The photocatalytic system studied shows possibilities for being scaled up to develop wastewater treatment processes at an industrial scale.

In order to evaluate the performance of the photocatalytic packed bed under sunlight, the amount of photocatalyst and the flow rate was varied in order to achieve some fluidization of the particles into the bed. Results obtained are presented in Fig. 4 showing that similar photocatalytic degradation was obtained for both photocatalytic beds constituted by two ranges of particles size. This suggests that the benefits of the use of a fluidized bed as a better contact between the photocatalyst and the contaminant and better light penetration (Nam et al. 2002) are balanced by the difference in the amount of catalyst employed, half in fluidized-bed case. Therefore, the same yield of the photo-reaction for pollutant degradation can be achieved using a smaller amount of catalyst.

Considering the case of a packed-bed photocatalytic system, it can be considered that the degradation of wastewater pollutants by photocatalytic action using VA as photocatalyst activated by sunlight is a viable and sustainable process because high conversions can be obtained and solar radiation can be used as an energy source. Besides, from an industrial viewpoint, the wastewater treatment process can be implemented in a continuous-flow mode eliminating the step of post-treatment in order to separate the water effluent from the photocatalyst.

Conclusions

In this investigation, a photocatalytic study in a packed-bed reactor using a natural material of volcanic origin (VA) has been developed under solar radiation. Natural materials like volcanic ashes showed good performance as a photocatalyst for wastewater decontamination. The results showed that the use of the photocatalyst in a packed-bed reactor configuration is an easy and efficient method to carry out photocatalytic reactions without water filtration post-process needs. The present study showed the

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605

Código de verificación: 7CSxeOrC

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARTA SIERRA RAMOS

Fecha: 09/02/2017 14:00:29

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA

09/02/2017 14:01:52

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA

09/02/2017 14:05:05

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

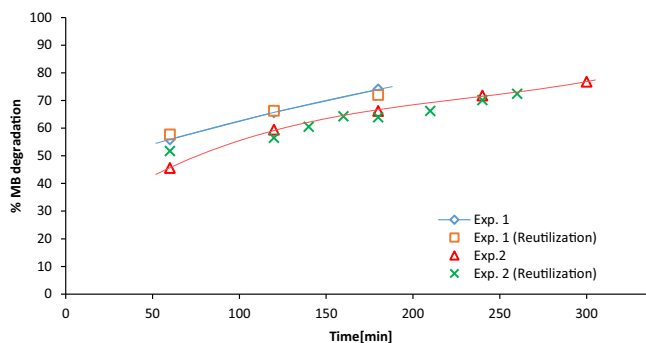
Identificador del documento: 859894

Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

Fig. 7 Reutilization of the photocatalytic packed-bed. GSR in the range 2.7–2.9 kWh/m²



performances of a packed-bed photoreactor system equipped with a cylindrical parabolic concentrator for pollutants removal from contaminated water effluent. Effects of important operating conditions such as incident light, amount of photocatalyst, fluid dynamics in the photoreactor, and photocatalytic material adsorption capacity were investigated. High percentages of contaminant degradation have been achieved under sunlight after 5 h of photocatalytic treatment. Results indicated that volcanic ashes in the packed bed showed high photocatalytic activity under sunlight irradiation. The main novelty of this work is the use of real solar radiation for activating the photocatalyst in a reaction system with potential environmental engineering applications.

Acknowledgements This research was supported by the Research Project of Fundación CajaCanarias “FOTOCAT” (AER01) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project ENE2013-47826-C4-1-R). The authors thank to the Izaña Atmospheric Research Center (IARC) and the Meteorological State Agency of Spain (AEMET) in Tenerife for its collaboration.

References

- Adams M, Campbell I, Robertson PKJ (2008) Novel photocatalytic reactor development for removal of hydrocarbons from water. *Int J Photoenergy* 2008:674537. doi:10.1155/2008/674537
- Borges ME, Alvarez-Galván MC, Esparza P, Medina E, Martín-Zarza P, Fierro JLG (2008) Ti-containing volcanic ash as photocatalyst for degradation of phenol. *Energy Environ Sci* 1:364–369
- Borges ME, Hernández T, Esparza P (2014) Photocatalysis as a potential tertiary treatment of urban wastewater: new photocatalytic materials. *Clean Technol Environ Policy* 16:431–436
- Borges ME, García DM, Hernández T, Ruiz-Morales JC, Esparza P (2015) Supported photocatalyst for removal of emerging contaminants from wastewater in a continuous packed-bed photoreactor configuration. *Catalysts* 5:77–87
- Dong S, Zhang X, He F, Dong S, Zhou D, Wang B (2015) Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange over spherical activated carbon-supported and Er³⁺-YAlO₃-doped TiO₂ in a fluidized bed. *J Chem Technol Biotechnol* 90:880–887
- Esparza P, Borges ME, Díaz L, Alvarez-Galván MC, Fierro JLG (2010a) Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes. *Appl Catal A* 388:7–14
- Esparza P, Borges ME, Díaz L (2010b) Studies in a fixed-bed photocatalytic reactor system using natural materials for degradation of a dye contaminant in water. *Water Air Soil Pollut* 218:549–555
- Ferguson M, Hering J (2006) TiO₂ photocatalyzed As (III) oxidation in a fixed-bed through reactor. *Environ Sci Technol* 40:4261–4267
- Hanaor DAH, Sorrell CC (2014) Sand supported mixed-phase TiO₂ photocatalysts for water decontamination applications. *Adv Eng Mater* 16:248–254
- He Y, Sutton NB, Rijnaarts HHH, Langenhoff AAM (2016) Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Appl Catal B* 182:132–141
- Hsieh C, Fan W, Chen W (2008) Impact of mesoporous pore distribution on adsorption of methylene blue onto titania nanotubes in aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater* 116:677–683
- Khalilian H, Behpour M, Atouf V, Hosseini SN (2015) Immobilization of S, N-codoped TiO₂ nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. *Sol Energy* 112:239–245
- Lam SM, Sin JC, Abdullah AZ, Mohamed AR (2012) Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalin Water Treat* 41:131–169
- Liao CH, Huang CW, Wu JCS (2012) Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysts* 2:490–516
- McCullagh C, Skillen N, Adams M, Robertson PKJ (2011) Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *J Chem Technol Biotechnol* 86:1002–1017
- Melián E, Díaz O, Méndez A, López C, Suárez M, Rodríguez J, Navío J, Hevia D, Peña J (2013) Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *Int J Hydrog Energy* 38:2144–2155
- Monteiro R, Rodrigues-Silva C, Lopes F, Silva A, Boaventura R, Vilar V (2015) Evaluation of a solar/UV annular pilot scale reactor for 24 h continuous photocatalytic oxidation of n-decane. *Chem Eng J* 280:409–416

Springer

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

118 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 859894 Código de verificación: c6QHUPWD

Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO

Fecha: 20/02/2017 10:34:07

- Nam W, Kim J, Han G (2002) Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor. *Chemosphere* 47:1019–1024
- Nogueira RFP, Jardim WF (1996) TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Sol Energy* 56:471–477
- Peill NJ, Hoffmann MR (1996) Chemical and physical characterization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor. *Environ Sci Technol* 30:2806–2812
- Punzi M, Anbalagan A, Aragão Börner R, Svensson BM, Jonstrup M, Mattiasson B (2015) Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chem Eng J* 270:290–299
- Rao NN, Chaturvedi V, Li Puma G (2012) Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater. *Chem Eng J* 184:90–97
- Sarkar S, Chakraborty S, Bhattacharjee C (2015) Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). *Ecotoxicol Environ Saf* 121:263–270
- Spasiano D, Marotta R, Malato S, Fernandez-Ibáñez P, Di Sommac I (2015) Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl Catal B* 170–171:90–123
- Thennarasu G, Sivasamy A, Kavitha S (2013) Synthesis, characterization and catalytic activity of nano size semiconductor metal oxide in a visible light batch slurry photoreactor. *J Mol Liq* 179:18–26
- Vaiano V, Sacco O, Sannino D, Ciambelli P (2015) Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Appl Catal B* 170–171:153–161
- Wang X, Maeda K, Thomas A, Takane K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M (2009a) A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater* 8:76–80
- Wang Z, Chen C, Wu F, Zou B, Zhao M, Wang J, Feng C (2009b) Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals. *J Hazard Mater* 164:615–620



Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 856605	Código de verificación: 7CSxeOrC
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARTA SIERRA RAMOS	Fecha: 09/02/2017 14:00:29
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de PEDRO CARLOS ESPARZA FERRERA	09/02/2017 14:01:52
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de MARIA EMMA BORGES CHINEA	09/02/2017 14:05:05

119 / 119

Este recibo incorpora firma electrónica de acuerdo a la Ley 59/2003	
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: http://sede.ull.es/validacion	
Identificador del documento: 859894	Código de verificación: c6QHUPWD
Firmado por: UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA En nombre de ERNESTO PEREDA DE PABLO	Fecha: 20/02/2017 10:34:07