

Trabajo Fin de grado

Grado en Química

Desarrollo de nanoestructuras de hematita
para tratamiento fotoelectroquímico de agua

Autora

Andrea Merino Martínez

Directores

Alejandro Galán González

Ana Benito Moraleja

Ponente

M^a Jesús Blesa Moreno



Este TFG es el resultado de varios meses de trabajo y aprendizaje.

Quiero expresar mi agradecimiento a:

En primer lugar, al Dr. Alejandro Galán por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, por su dedicación y por todo lo que me ha enseñado durante estos meses. Un placer haber trabajado contigo.

En segundo lugar, a la Dra. Ana Benito y al Dr. Wolfgang por su disposición y trato personal.

Finalmente, me gustaría hacer mención al resto del equipo de investigación por crear un ambiente de trabajo cómodo y profesional.

Resumen

Uno de los retos más significativos en el siglo XXI es la contaminación de los recursos hídricos, que viene provocada fundamentalmente por la emisión de sustancias contaminantes en procesos industriales y agrícolas. De la gran variedad de contaminantes, las tintas y colorantes que emplean las industrias textiles y papeleras son uno de los principales contribuyentes. Sustancias como el azul de metileno o el rojo de metilo son parte clave de estos efluentes contaminados.

Dado que es necesario asegurar agua potable y de calidad para el bienestar de la humanidad, es imperativo desarrollar métodos como la fotocatalisis que permitan la remediación de estos efluentes. De este modo, en este trabajo se han sintetizado nanoestructuras de hematita que, gracias a sus propiedades excepcionales, han sido empleadas como fotocatalizadores en un proceso foto-Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua, particularmente el azul de metileno. Para ello, mediante un proceso de síntesis hidrotermal se han sintetizado distintos catalizadores cambiando las condiciones de síntesis, tiempo y temperatura. Tras su preparación, la cristalinidad y morfología de estos catalizadores fue estudiada mediante XRD y SEM.

La eficacia de los fotocatalizadores se ha estudiado siguiendo la degradación del azul de metileno, lo que ha permitido determinar el catalizador más eficaz. Los estudios de degradación han demostrado que el tratamiento térmico a 550°C y 2 horas es el factor clave en la preparación de estos fotocatalizadores, ya que aquellos catalizadores que han sido sometidos a dicho tratamiento muestran mayor contenido en hematita, menor tamaño de nanopartículas y forma esférica, lo que hace que exista mayor área superficial de catalizador accesible, proporcionando una mayor actividad catalítica. Asimismo, se ha estudiado la multifuncionalidad de los fotocatalizadores, consiguiendo satisfactoriamente la degradación de otros contaminantes que están también presentes en efluentes acuosos como la rodamina B y el rojo de metilo.

Summary

One of the most significant challenges of the 21st century is the contamination of water resources, which is mostly attributed to the emission of contaminants in industrial and agricultural processes. Among the wide variety of contaminants, dyes and colorants employed in textile and paper industries are one of the main contributors to this contamination. Thus, substances such as methylene blue or methyl red are key components of these contaminated effluents.

Provided the necessity of ensuring the supply of potable, quality water for humankind's wellbeing, the development of techniques that can remediate these effluents, such as photocatalysis, is mandatory. Therefore, in this work, hematite nanostructures have been synthesized, owing to their outstanding properties. These were used as photo-Fenton photocatalysts for the elimination of organic contaminants in water, particularly methylene blue. As such, different catalysts were prepared by a hydrothermal synthesis process employing different synthesis conditions, namely time and temperature. After preparation, the crystallinity and morphology of these catalysts was studied by XRD and SEM.

The efficacy of the photocatalysts was then studied by following the degradation of methylene blue, which helped determine the most efficient catalyst. These degradation studies proved that the thermal treatment at 550°C for 2h was the key factor in the preparation of the photocatalyst, as these treated catalysts showed a higher hematite content, smaller nanoparticle size and spherical shape. These factors together resulted in a larger catalytic surface available, which translated in a higher catalytic activity. Moreover, the multifunctionality of these photocatalysts was studied, which satisfactorily demonstrated the degradation of other contaminants present in aqueous effluents such as rhodamine B or methyl red.

Índice

1. Introducción.....	2
1.1. Contaminación del agua: problemática y causas.....	2
1.2. Contaminantes orgánicos en efluentes industriales.....	2
1.3. Procesos de oxidación avanzada y foto-Fenton.....	3
1.4. Hematita: características y mecanismo de degradación del azul de metileno..	4
1.5. Objetivos y planteamiento del trabajo.....	5
2. Resultados: análisis y discusión.....	7
2.1. Influencia de los cambios en las condiciones de síntesis y funcionamiento como catalizador en la degradación de azul de metileno.....	7
2.1.1. Catalizadores sin tratamiento térmico.....	7
2.1.2. Catalizadores con tratamiento térmico.....	14
2.2. Degradación de otros contaminantes orgánicos.....	18
3. Método experimental.....	19
3.1. Síntesis de los fotocatalizadores.....	19
3.2. Técnicas de caracterización.....	20
3.2.1. Espectroscopía UV-visible.....	20
3.2.2. Difracción de rayos X (XRD).....	20
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
3.3. Tratamiento de aguas: eliminación del azul de metileno.....	21
3.4. Degradación de otros contaminantes: Rodamina B y Rojo de metilo.....	22
4. Conclusiones y trabajo futuro.....	23
5. Bibliografía.....	24
6. Anexos.....	27

1.Introducción

1.1. Contaminación del agua: problemática y causas

Uno de los grandes retos del siglo XXI es garantizar el acceso global a agua potable y de calidad. Según la ONU¹ en 2020, cerca de dos mil millones de personas (el 26% de la población mundial) viven sin acceso a servicios de agua potable segura, mientras que tres mil seiscientos millones de personas (el 46% de la población mundial) carecen de servicios e instalaciones de saneamiento adecuadas. Éstos son solamente dos datos de la multitud disponible que dejan claro que este gran objetivo está muy lejos de obtenerse a nivel global. Además, estas carencias desembocan en problemas mayores como pueden ser la propagación de enfermedades contagiosas o la proliferación de bacterias y virus perniciosos para la salud que, en última instancia, resultan en la pérdida de vidas.

La consecución de este objetivo se ha visto truncada por dos factores principales: el cambio climático², que limita drásticamente la cantidad de agua potable accesible, y la contaminación de las corrientes y reservorios acuáticos, cuyo origen viene dado por factores muy diversos³. A estas circunstancias es necesario añadir que, en las regiones más desfavorecidas del mundo, con África y el Medio Este a la cabeza^{4,5}, el agua es un bien crítico y estratégico, convirtiendo este recurso esencial en foco y causa de numerosos problemas geopolíticos^{6,7}. Como consecuencia de la gravedad derivada del acceso limitado a recursos hídricos, el mundo científico ha dirigido un gran esfuerzo a la resolución de las dos causas principales mencionadas anteriormente, siendo la polución del agua la de interés en este trabajo.

La contaminación de los recursos hídricos globales viene dada principalmente por la emisión de sustancias contaminantes en procesos industriales y agrícolas. Desde la Revolución Industrial hasta el mundo globalizado de hoy en día, el avance de la sociedad ha llevado consigo el maltrato de los bienes y recursos naturales. Por ejemplo, la evolución de la agricultura extensiva está ligada al uso de pesticidas o herbicidas^{8,9} que irremediablemente acaban contaminando tanto el suelo¹⁰ como los recursos hídricos¹¹, con el consiguiente riesgo para la salud que esto conlleva^{12,13}. Otra fuente primaria de la contaminación de los recursos hídricos son los efluentes industriales que, a menudo, son vertidos sobre los cursos naturales de agua sin control ni reparo sobre el efecto que pueden tener. Industrias como la farmacéutica¹⁴, papelera¹⁵ o la de pintura¹⁶ son algunos de los grandes consumidores y contaminadores de agua.

1.2. Contaminantes orgánicos en efluentes industriales

Dentro de estas industrias, uno de los principales culpables de la contaminación es el uso de colorantes y tintas¹⁷, indispensables en la producción de papel y textiles para obtener el color deseado en el producto final. Este tipo de compuestos se aplican sobre los sustratos para proporcionarles un color permanente que puede resistir al agua, la luz, agentes oxidantes y ataque microbiano entre otros. Los colorantes son, por lo general, moléculas orgánicas cuyo color depende de su estructura química y que, además, presentan alta toxicidad y carcinogenicidad¹⁸, lo cual implica que su vertido sobre los recursos hídricos puede derivar en graves problemas de salud. Dada la multitud de

distintas tintas que existen, su clasificación es complicada. Una posibilidad es por su carácter iónico¹⁹, dividiendo estas tintas en catiónicas (como el azul de metileno o la rodamina B) y aniónicas (como el naranja de metileno o el rojo Congo).

De entre los colorantes anteriormente mencionados, el azul de metileno (AM) es uno de los colorantes más habituales en los efluentes acuosos. Se trata de un heterocíclico aromático perteneciente al grupo de las tiazinas primarias. A temperatura ambiente forma compuestos estables con el agua, presenta un azul intenso en su forma oxidada y es incoloro en la forma reducida. El color que presenta esta molécula es debido a los grupos cromóforos y auxocromos que contiene, siendo el grupo cromóforo el sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central. Presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 664 nm asociado al monómero de AM y un pico secundario a 612 nm correspondiente al dímero de AM. Estos picos son los que disminuyen gradualmente en las reacciones de degradación que es el objeto de estudio de este trabajo como se verá más adelante. La estructura del AM se muestra en la Figura 1.

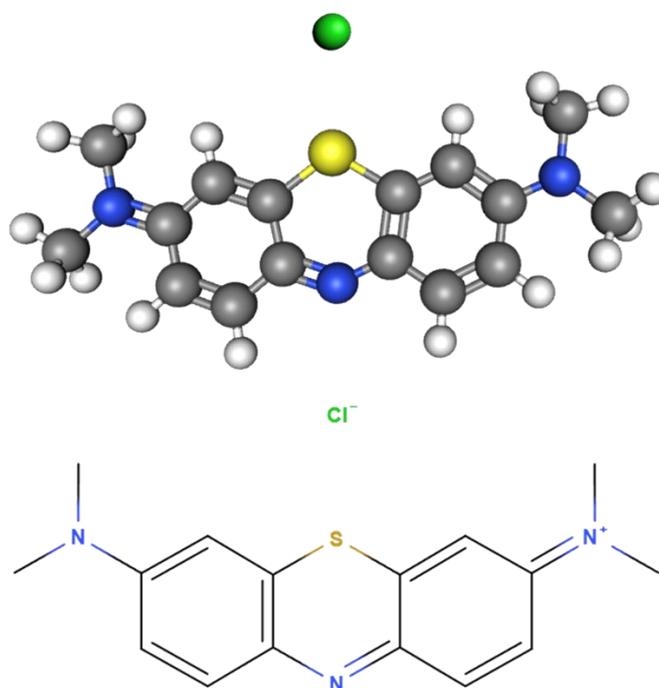


Figura 1. Estructura del azul de metileno.

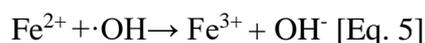
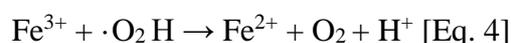
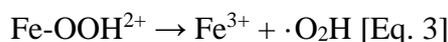
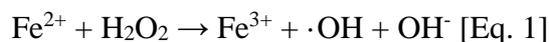
A pesar de presentar numerosas aplicaciones y ser muy útil en algunos sectores como el farmacéutico o el textil, el AM es tóxico, cancerígeno y no biodegradable, siendo una amenaza para los seres humanos si se encuentra en concentraciones sustanciales. Debido a su peligrosidad y gran uso industrial, es necesario encontrar un método que elimine o ayude a reducir la presencia y concentración de este y otros contaminantes en aguas residuales²⁰.

1.3. Procesos de oxidación avanzada y foto-Fenton

La imperiosa necesidad de eliminar estas tintas y colorantes tóxicos de los efluentes industriales ha conducido a un gran esfuerzo de investigación cuyo fin radica

en encontrar técnicas o procesos que permitan la eliminación completa de estos contaminantes manteniendo la integridad de los recursos hídricos e, idealmente, consigan esta eliminación de manera rápida y económica. Para ello se han desarrollado diversos métodos que permiten, en función del contaminante objetivo y las condiciones, su degradación completa. Los más destacados son la oxidación (sea mediante luz ultravioleta, ozono o H₂O₂), la degradación anaeróbica, métodos biológicos como el tratamiento con hongos o la degradación bacteriana o métodos físicos como la adsorción, floculación o filtración con membranas^{21, 22, 23}.

De los procesos aquí destacados, uno de los más investigados recientemente son los de oxidación de contaminantes orgánicos. Estos procesos, generalmente denominados procesos de oxidación avanzados, se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno (radicales como el hidroxilo, ·OH) para iniciar la degradación molecular del contaminante²⁴. La generación de estos radicales se consigue mediante la inclusión de un oxidante^{25,26} como el H₂O₂, persulfato, o cloro, algo clave para la iniciación y total descomposición de los contaminantes. Uno de los procesos de oxidación avanzados más destacados es el denominado proceso Fenton, postulado inicialmente por H. J. Fenton en 1894²⁷. Este proceso consiste en la utilización de H₂O₂ como oxidante y hierro (en sus diversas formas oxidadas) como catalizador, de modo que la formación de radicales hidroxilos queda beneficiada por la presencia de los compuestos de hierro. La formación de estos radicales viene dada por las siguientes ecuaciones²⁷:



La eficacia del proceso Fenton estándar puede ser mejorada sustancialmente si el hierro empleado como catalizador es un compuesto fotoactivo. De este modo, es posible incrementar la cinética de la reacción mediante el uso de un fotocatalizador de hierro (como la hematita) bajo iluminación con luz ultravioleta (UV), dando lugar al proceso foto-Fenton heterogéneo. Se considerará heterogéneo siempre que el catalizador se encuentre en estado sólido y se use para el tratamiento de efluentes acuosos. La inclusión de luz UV tiene un beneficio doble: por un lado, induce la fotoreducción del Fe³⁺ a Fe²⁺, lo que hace de la hematita el óxido de hierro ideal para este proceso fotoactivo; por otro lado, la luz UV induce la fotólisis del H₂O₂, permitiendo así la liberación más rápida de los radicales hidroxilos que inicial el proceso de degradación del contaminante orgánico.

1.4. Hematita: características y mecanismo de degradación del azul de metileno

El proceso foto-Fenton basado en hematita es altamente atractivo debido a su gran eficacia a la hora de degradar contaminantes orgánicos, bajo coste, adaptabilidad a las

condiciones de trabajo necesarias y versatilidad en su aplicación^{28,29}. Además, la hematita es uno de los fotocatalizadores más atractivos hoy día debido a que el hierro (Fe) es el cuarto elemento más común en la corteza terrestre y a las prestaciones que ofrece la hematita como catalizador. Por ello, es frecuente utilizarla como fotocatalizador en los procesos de eliminación de los contaminantes orgánicos. Por otro lado, la hematita presenta propiedades excepcionales como la alta estabilidad química (especialmente en medio ácido donde el proceso Fenton alcanza su máxima eficacia), el bajo coste de síntesis y preparación y la alta resistencia a la corrosión. La hematita es un semiconductor de tipo n con un bandgap de 2,1 eV que tiene diversas aplicaciones como sensores, tratamiento antibacteriano, dispositivos magnéticos y almacenamiento de energía en baterías recargables de litio entre otros. A causa de su alta conductividad eléctrica, sensibilidad y gran área de superficial, se han fabricado nanomateriales de óxido de hierro con diferentes formas mediante varios métodos solvotérmicos, hidrotérmicos y asistidos por microondas para su aplicación como fotocatalizadores con alto rendimiento fotocatalítico bajo radiación UV³⁰.

Como se ha mencionado anteriormente, la hematita es el catalizador ideal para el proceso foto-Fenton, con lo que este material será el empleado en la degradación del AM. El AM es estable bajo la radiación de luz visible, por lo que es necesario la fotocatálisis para producir su degradación. En una degradación Fenton de AM tradicional, y tras formarse los radicales el radical hidroxilo, comienza la fotodegradación del AM, que está formada por cuatro etapas. En la primera etapa se produce la desmetilación en la que el radical $\cdot\text{OH}$ ataca a los grupos metilo de la molécula. Los H^+ actúan de dadores formando enlaces CH y NH. En la siguiente etapa, se produce la ruptura del anillo aromático central para conservar la conjugación de los anillos laterales y a continuación, la de los anillos aromáticos laterales. En la etapa tres, los fragmentos generados en la etapa dos se convierten en especies intermedias como R-NH₃, fenol, anilina y especies aldehídicas/carboxilato y finalmente, en la última etapa los intermedios de la etapa tres se convierten en productos finales como CO₂, H₂O, SO₄²⁻ y NH₄⁺. Por lo tanto, la disolución que contiene al colorante se vuelve incolora debido a la degradación de los anillos aromáticos presentes en la molécula en los cuales se encuentra el grupo cromóforo del AM^{20, 31}. La Figura 2 ilustra los caminos posibles de degradación de contaminante orgánico.

1.5. Objetivos y planteamiento del trabajo.

Este trabajo tiene como objetivo final el desarrollo de fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua. Para ello, se ha utilizado un proceso de síntesis hidrotermal para obtener el catalizador y se ha realizado un estudio de la degradación del azul de metileno (un tinte habitual en vertidos) en efluentes de uso común. Para alcanzar este objetivo final, primero es necesario estudiar las características de los fotocatalizadores sintetizados, ya que, en función de la morfología, tamaño y contenido en hematita de los catalizadores, éstos conseguirán degradar el azul de metileno más eficazmente. Debido a que la hematita es un catalizador que presenta propiedades muy atractivas para el tratamiento de efluentes contaminados, se ha estudiado también si

este catalizador es apto para su uso en la degradación de otros contaminantes como la rodamina B y el rojo de metilo.

En resumen, el planteamiento del trabajo en orden cronológico consta de las siguientes partes:

- Síntesis y tratamiento térmico de los fotocatalizadores basados en nanoestructuras de hematita.
- Caracterización de las propiedades estructurales y morfológicas de los fotocatalizadores.
- Estudio de la degradación del contaminante orgánico azul de metileno en efluentes acuosos.
- Análisis de la multifuncionalidad del catalizador sintetizado.

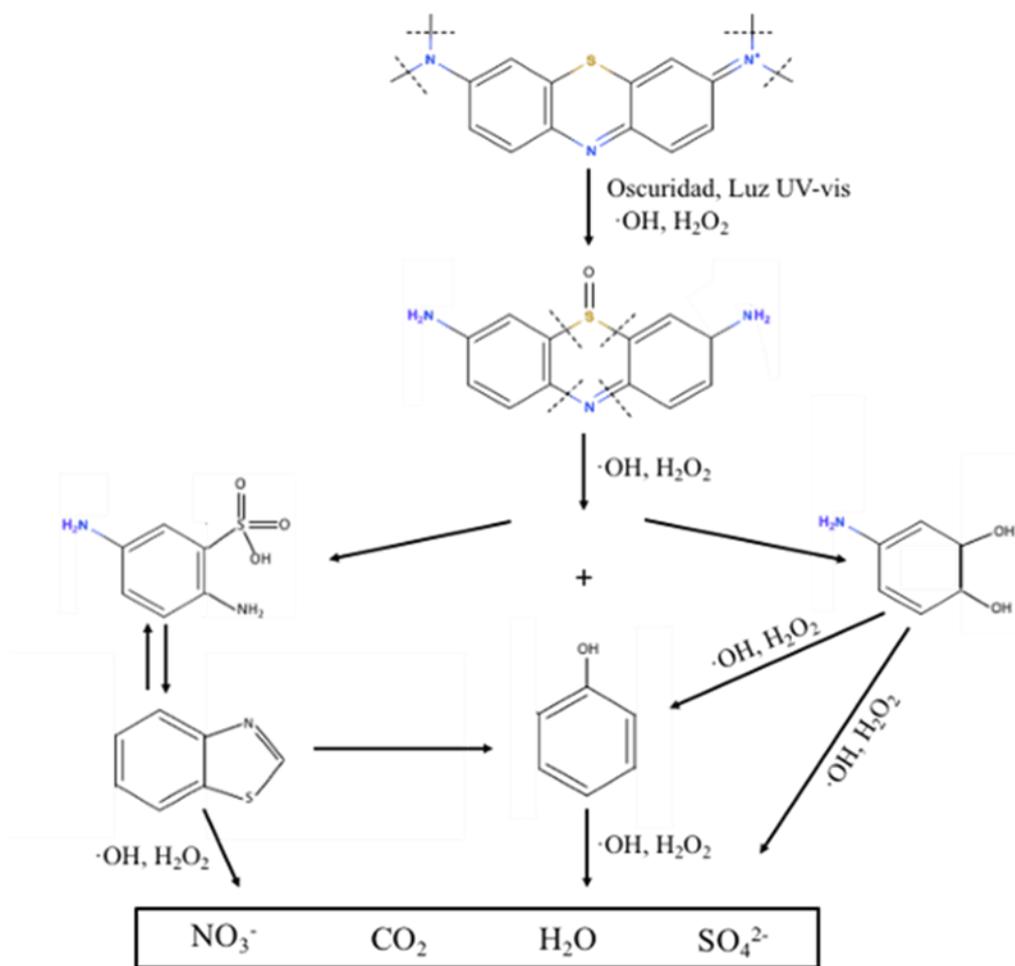


Figura 2. Caminos posibles de degradación del azul de metileno.

2. Resultados: análisis y discusión

En este apartado se va a discutir la influencia de las diferentes condiciones de síntesis y cómo afectan estos cambios cuando se emplea la hematita como fotocatalizador para la degradación de azul de metileno. A continuación, se incluye la Tabla 1 en la que se detallan las condiciones para cada una de las síntesis realizadas. Cabe destacar, que las síntesis en las que se hizo tratamiento térmico, como se indica en el Apartado 3, éste se realizó a 550°C durante 2 horas.

Tabla 1. Muestras y condiciones empleadas para las síntesis de los catalizadores.

Muestras	Temperatura síntesis (°C)	Tiempo síntesis (min)	Tratamiento térmico (SI/NO)
A1	150	5	NO
A2	150	10	NO
A3	150	20	NO
A4	140	10	NO
A5	160	10	NO
B1	150	5	SI
B2	150	10	SI
B3	150	20	SI
B4	140	10	SI
B5	160	10	SI

2.1. Influencia de los cambios en las condiciones de síntesis y funcionamiento como catalizador en la degradación de azul de metileno.

2.1.1. Catalizadores sin tratamiento térmico

El procedimiento de síntesis que se llevó a cabo es el mencionado en el Apartado 3.1. Inicialmente, en base a la experiencia de los miembros del grupo de investigación en el empleo del reactor microondas se eligió una temperatura de 150°C y se realizaron las síntesis a diferentes tiempos (5, 10 y 20 minutos) con el objetivo de observar cómo afectaba este factor a las propiedades y características estructurales del catalizador. La fase cristalina del óxido de hierro es una propiedad determinante en su funcionamiento como catalizador y, por este motivo, se hizo uso de la técnica cristalografía de rayos X (XRD) descrita en el Apartado 3.2.2 para conocer cuáles eran las fases presentes en los fotocatalizadores sintetizados.

El estudio de rayos X se hizo en el rango de 20° a 40° como se observa en la Figura 3 ya que es el rango en el que aparecen los picos más representativos de la hematita. La síntesis A1 (Tabla 1) condujo a un espectro en el que los picos más predominantes fueron el (3 1 0), (4 0 0), (2 1 1) y (3 0 1). Contrastando estos resultados con las bases de datos de cristalografía del International Centre for Diffraction Data (ICDD), se llegó a la

conclusión de que estos picos corresponden con la fase cristalina akaganeita (oxihidróxido de hierro clorado). En la síntesis A2 se observaron los mismos picos que aparecían en la síntesis anterior y a su vez, comenzaron a verse los picos (0 1 2), (1 0 4) y (1 1 0) que son característicos de la hematita. Finalmente, en la síntesis A3 se observó que los picos (0 1 2), (1 0 4) y (1 1 0), característicos de la hematita, tomaban cada vez mayor importancia, mientras que los picos (3 1 0), (2 1 1) y (3 0 1) eran cada vez menos prominentes. Esto es indicativo de que se produjo un cambio de fase y que, por lo tanto, el catalizador A3 está formado por una mezcla de óxidos de hierro en forma de hematita y akaganeita.

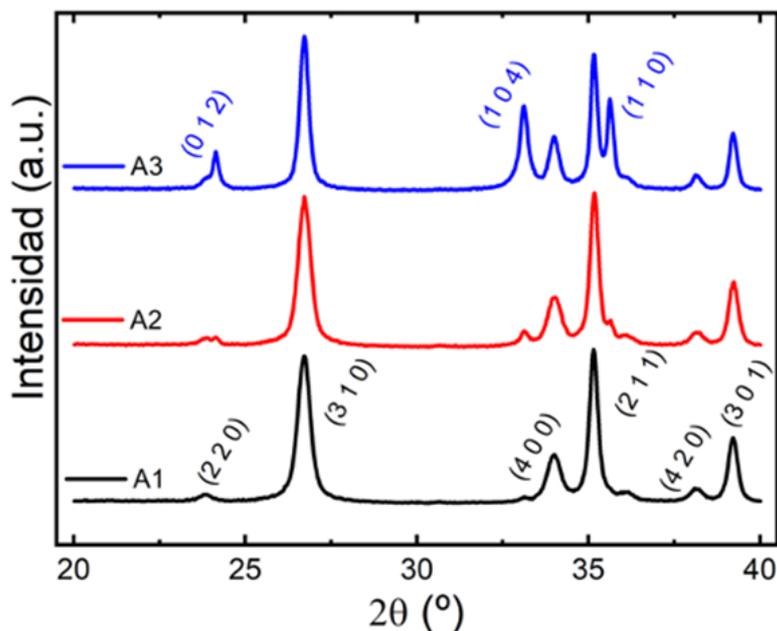


Figura 3. XRD de los fotocatalizadores obtenidos a los distintos tiempos de síntesis, A1 (5 min), A2 (10 min), A3 (20 min). En negro se indican los picos característicos de la fase akaganeita y en azul los de la hematita.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos con la microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 4a) se observa que el catalizador A1 está mayoritariamente formado por partículas en forma de varas de unos 130 nm de longitud y ~30 nm de ancho. Además, hay zonas del catalizador que presentan formaciones de mayor tamaño en las que el material se encuentra granulado y compactado. Esta morfología tan heterogénea podría ser perjudicial para su funcionamiento como catalizador dada la falta de accesibilidad a gran parte de la superficie catalítica. Atendiendo al catalizador A2 (Figura 4b), se puede apreciar la ausencia de material aglomerado, lo cual puede contribuir a una mayor superficie catalítica disponible en comparación a A1. Finalmente, para A3 (Figura 4c) se puede comprobar como no hay cambios significativos con respecto a A1. En general, los tres catalizadores presentan una morfología predominantemente heterogénea.

Los resultados obtenidos con el XRD demuestran que el tiempo de síntesis es un factor que permite controlar las fases cristalinas presentes en el catalizador. La tendencia observada fue que a medida que aumentaba el tiempo de síntesis, la presencia de hematita era cada vez más notable. Estas diferencias entre los catalizadores A1, A2 y A3 no se

vieron reflejadas a nivel morfológico, ya que las imágenes de SEM, ya que éstas son similares en todos los casos. Si bien las dos técnicas están relacionadas con la estructura del material, analizando lo obtenido con ambas técnicas no se puede obtener una correlación directa entre ellas que permita extraer conclusiones de forma conjunta.

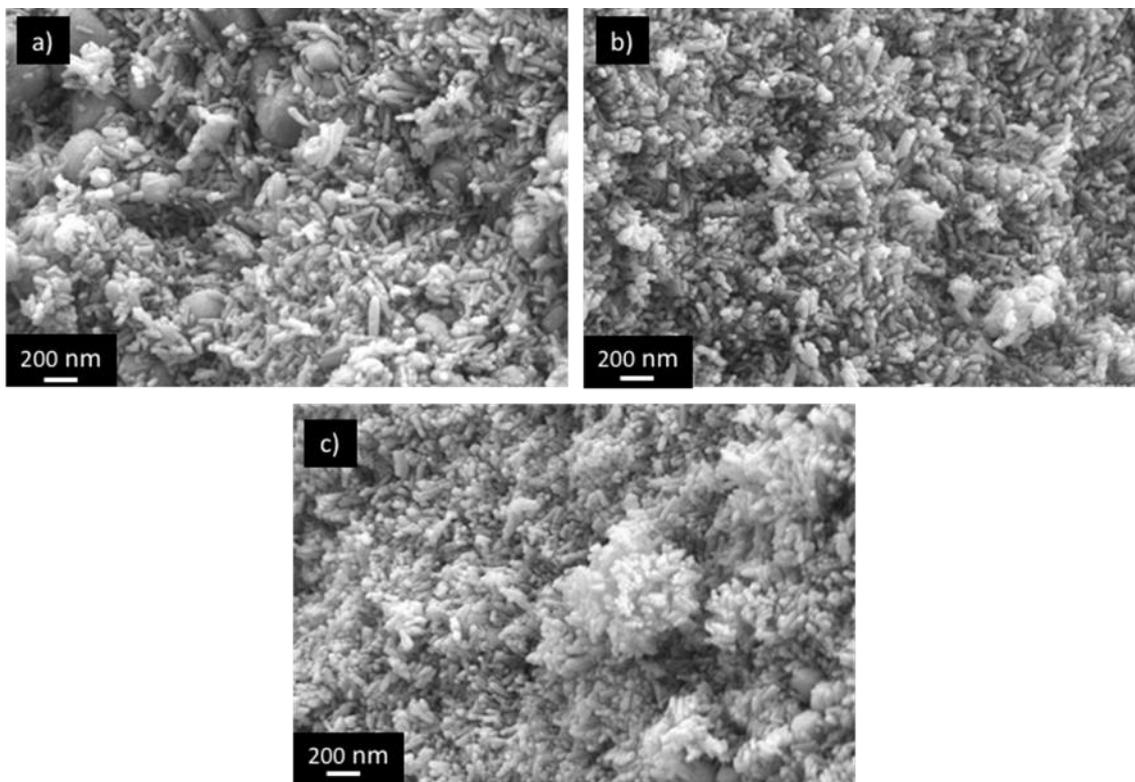


Figura 4. SEM de los fotocatalizadores obtenidos en los distintos tiempos de reacción: (a) A1, (b) A2 y (c) A3.

El siguiente paso fue observar el funcionamiento de los óxidos de hierro sintetizados a 5, 10 y 20 minutos como fotocatalizador para la degradación de AM, siguiendo lo que se indica en el Apartado 3.3. El objetivo principal era determinar cómo afectaba tanto la estructura cristalina del polvo obtenido como la morfología a su uso como fotocatalizador en la reacción de degradación del AM. Para el estudio de degradación se utilizó el UV-vis como se indica en el Apartado 3.2.1. La Figura 5 muestra una curva típica de degradación para el catalizador A3 y en los anexos se han incluido las figuras correspondientes a las curvas de degradación obtenidas para cada uno de los catalizadores estudiados. Cabe destacar que el seguimiento de la degradación se realizó siguiendo el pico a 664 nm, característico del azul de metileno.

Con el fin de ver la acción de los catalizadores de forma conjunta se hizo una representación gráfica de la evolución de las absorbancias a 664 nm, extraídas del UV-vis, frente al tiempo, obteniéndose las curvas de degradación correspondientes a cada tiempo (Fig. 6). Inicialmente, con el fotocatalizador A1 se observa una caída brusca de la absorbancia en los primeros 30 minutos; sin embargo, transcurrido este tiempo, la degradación se acelera levemente. Tras 3 horas de reacción, se consiguió degradar un

69% del AM inicial. Respecto al fotocatalizador A2, este presenta una caída brusca de la absorbancia en los primeros 30 minutos similar a A1, aunque más pronunciada.

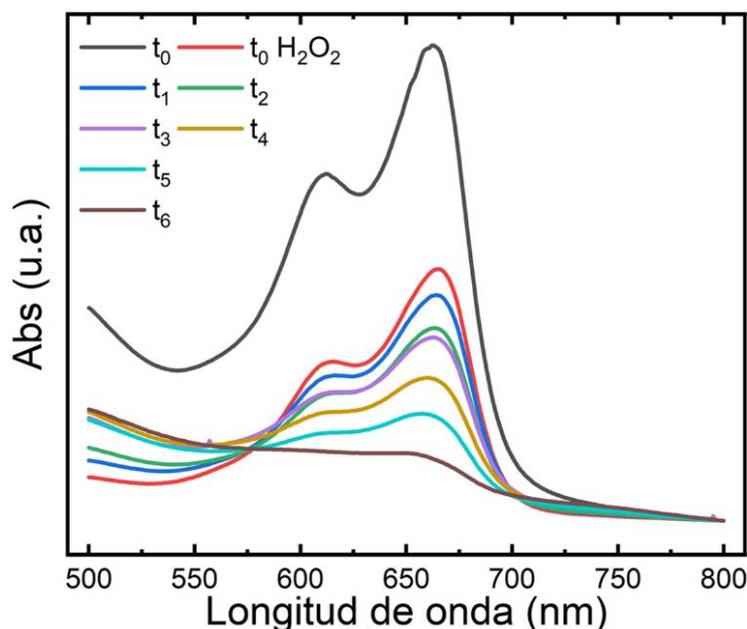


Figura 5. UV-vis típico del estudio de degradación del contaminante orgánico.

Pasado este tiempo, la degradación se acelera de forma más notable que en la muestra A1, hasta que finalmente, tras 3 horas de experimento se consigue una degradación notable del contaminante, hasta un 75% del contaminante inicial. El fotocatalizador obtenido en la síntesis A3, produce una degradación similar a A1 durante los primeros 30 minutos de reacción. Tras el paso de 2 horas 30 minutos de reacción se produce una aceleración de la degradación, si bien solamente se alcanza una degradación del 60%, siendo este catalizador (A3) el peor de los tres estudiados hasta ahora.

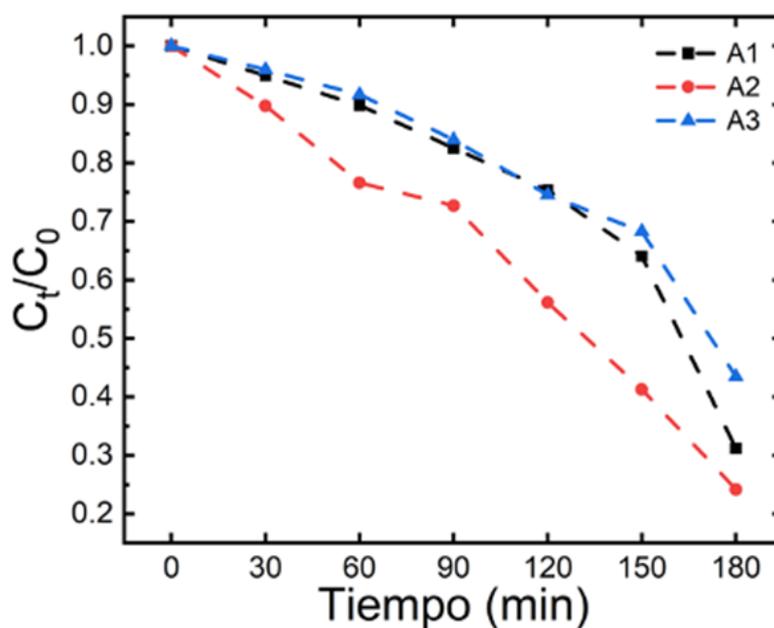


Figura 6. Estudio comparativo de la degradación en el tiempo del contaminante para los catalizadores A1, A2 y A3, sintetizados a distintos tiempos.

El análisis de los experimentos de degradación demostró que la fase cristalina del catalizador influye en su uso como fotocatalizador. El catalizador más efectivo para la degradación de azul de metileno es el sintetizado a 150°C y 10 minutos. Contrastando esta información con la obtenida con el XRD se llegó a la conclusión de que la síntesis en la que se observaba mayor mezcla de fases era la menos efectiva para la degradación, mientras que aquellas que tienen una única fase cristalina consiguen degradar el contaminante en mayor medida. Además, de las imágenes de SEM se puede extraer como la ausencia de zonas con catalizador aglomerado induce un mejor desempeño como catalizador, como se puede observar en la mejor degradación proporcionada por este material en comparación a los demás.

De los catalizadores estudiados hasta ahora, se puede comprobar que la degradación del contaminante no fue completa y, además, el tiempo de reacción para conseguirla era demasiado largo. Por lo tanto, se contempló la posibilidad de continuar aumentando el tiempo de síntesis con el fin de que el catalizador estuviese formado por una fase pura de hematita que, en principio proporcionaría una mejor actividad como fotocatalizador. Sin embargo, se llegó a la conclusión de que, al aumentar el tiempo de síntesis, se perdía una de las ventajas que proporcionaba el reactor microondas (los tiempos de síntesis reducidos), por lo que se descartó esa opción y se decidió modificar otra de las condiciones de síntesis: la temperatura.

Para estudiar el efecto de la temperatura se decidió tomar el tiempo intermedio de 10 minutos, que había proporcionado el mejor resultado, y se eligieron temperaturas de 140°C, 150°C y 160°C para observar su influencia en la estructura y en su uso como fotocatalizador. De igual forma, se utilizó el XRD (Figura 7) para analizar las fases de los óxidos de hierro que estaban presentes en los catalizadores. El rango de estudio fue el mismo que el empleado para las síntesis con distintos tiempos, de 20 a 40°. De este modo, en la síntesis A4 se obtuvieron como picos más representativos el (0 1 2), el (3 1 0), el (1 0 4), el (2 1 1), el (1 1 0) y el (3 0 1) lo que claramente mostraba que era una mezcla de fases de óxidos de hierro, la hematita y la akaganeita, como se había visto anteriormente en el catalizador A3. El catalizador A4 mostraba los picos (3 1 0), (2 1 1) y (3 0 1) de forma menos significativa que la A2. Por otro lado, los picos (0 1 2), (1 0 4) y (1 1 0), que eran casi inexistentes para A2, son los dominantes en A4, lo que mostraba que la fase cristalina principal de este catalizador era la hematita, si bien todavía era parte de una mezcla de fases de akaganeita y hematita. Finalmente, la síntesis A5 resultó ser una mezcla de fases similar a A4, en la que los picos más significativos eran (0 1 2), (3 1 0), (1 0 4), (2 1 1) y (1 1 0). Esto mostró una clara mezcla de las dos fases cristalinas previamente obtenidas, indicativo de que emplear temperaturas superiores o inferiores a 150°C resultaba en un material de cristalinidad similar en ambos casos. Por lo tanto, es aparente que el uso de 150°C como temperatura de síntesis inducía un crecimiento particular en cuanto a la estructura cristalina del catalizador.

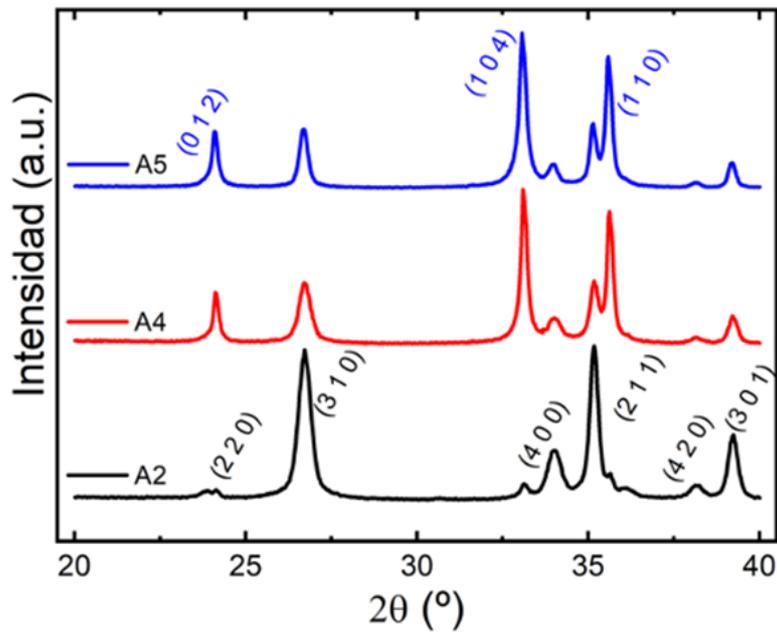


Figura 7. XRD de los fotocatalizadores A2 (150°C), A4 (140°C) y A5 (160°C), obtenidos a las distintas temperaturas de síntesis.

La Figura 8 muestra las imágenes obtenidas en el SEM para los catalizadores A2 y A5, sintetizados a distintas temperaturas. No se contemplan diferencias significativas entre ambos catalizadores que permitan correlacionar lo que se ve en el XRD. Los catalizadores presentan formas de varas, si bien hay zonas en las que las nanopartículas se encuentran acumuladas para A5. Independientemente, la morfología es de nuevo muy heterogénea.

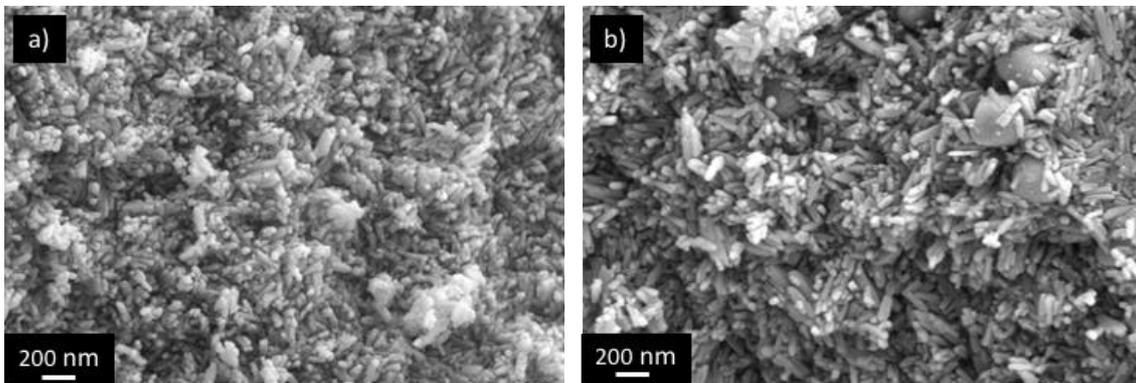


Figura 8. SEM de los fotocatalizadores obtenidos empleando distintas temperaturas: (a) A2 y (b) A5.

Con los datos obtenidos en el XRD se llegó a la conclusión de que la temperatura también es un factor que permite controlar las fases cristalinas que están presentes en los fotocatalizadores sintetizados. De este modo, con la temperatura inferior (140°C) se obtiene predominantemente hematita. Al aumentar esta temperatura a 150°C, se obtiene una fase casi pura de akaganeita. Finalmente, si se sigue aumentando la temperatura a 160°C, se vuelve a obtener una mezcla de fases. El SEM no proporcionó conclusiones claras que permitiesen apoyar lo visto en el XRD, similar a lo sucedido en los experimentos llevados a cabo a distintos tiempos de síntesis.

La representación comparativa de la efectividad de los tres catalizadores (Fig. 9) preparados a distintas temperaturas en la degradación del AM muestra que inicialmente, con el fotocatalizador A4 se observa una disminución de la absorbancia muy marcada en los primeros 30 minutos, similar a la obtenida para A2. La degradación prosigue de manera constante hasta los 150 minutos, momento en que se produce una aceleración. Tras 3 horas de reacción, la degradación se produce de manera casi completa, llegando a reducir la concentración del contaminante hasta un 90% de la inicial. En comparación con el catalizador A4, A2 presenta una curva de degradación similar, aunque es menos efectiva a esta temperatura ya que, tras 3 horas de experimento no se consigue la degradación total del contaminante, alcanzando una reducción del 75% de la inicial. Durante los primeros 30 minutos de reacción se produce una degradación algo menor que para los otros dos catalizadores con el fotocatalizador obtenido en la síntesis A5. Tras el paso de 3 horas de reacción no se consigue la eliminación del contaminante de forma completa, si bien se obtiene una reducción del 73% de la concentración inicial, similar a la conseguida con A2.

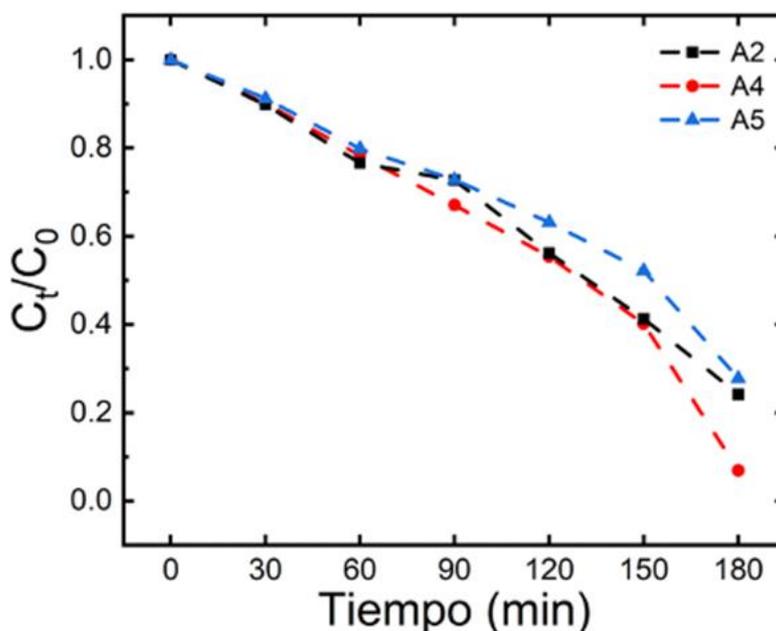


Figura 9. Estudio comparativo de la degradación en el tiempo del contaminante para los catalizadores sintetizados a distintas temperaturas, A2, A4 y A5.

El análisis de los experimentos de degradación demostró, como ya se había visto en los experimentos en los que se variaba el tiempo, que la fase cristalina del catalizador influye en su funcionamiento como fotocatalizador. El catalizador más efectivo para la degradación de azul de metileno es el sintetizado a 140°C (A4). En este caso, y a pesar de ser un catalizador compuesto por una mezcla de fases, se atribuye su mayor rendimiento a que la fase predominante sea la hematita. Sin embargo, la degradación no es total, y, además, el tiempo que se requiere para dicha degradación es considerablemente largo, aproximadamente 3 horas. Por ello, se decidió someter a las muestras a tratamientos térmicos para conseguir que los fotocatalizadores estuviesen formados por una fase pura y más cristalina de hematita, de modo que se consiguiera en

principio acortar así los tiempos de degradación y obtener una degradación total del contaminante.

2.1.2. Catalizadores con tratamiento térmico

El estudio de rayos X solo se realizó para algunos fotocatalizadores, ya que se quería comprobar si el tratamiento térmico convertía cualquier fase cristalina en hematita. El espectro de la Figura 10 muestra que, en ambos fotocatalizadores, la única fase cristalina presente es la hematita y que, por lo tanto, el tratamiento térmico es el factor clave para obtener fotocatalizadores puros cuya fase cristalina sea únicamente la hematita. Se consideró que, en base a la literatura, los demás fotocatalizadores también iban a ser hematita, hecho que quedó probado en los estudios de degradación de AM en los que todos los fotocatalizadores con tratamiento térmico proporcionaban un mejor rendimiento que los que no habían sido sometidos a dicho tratamiento.

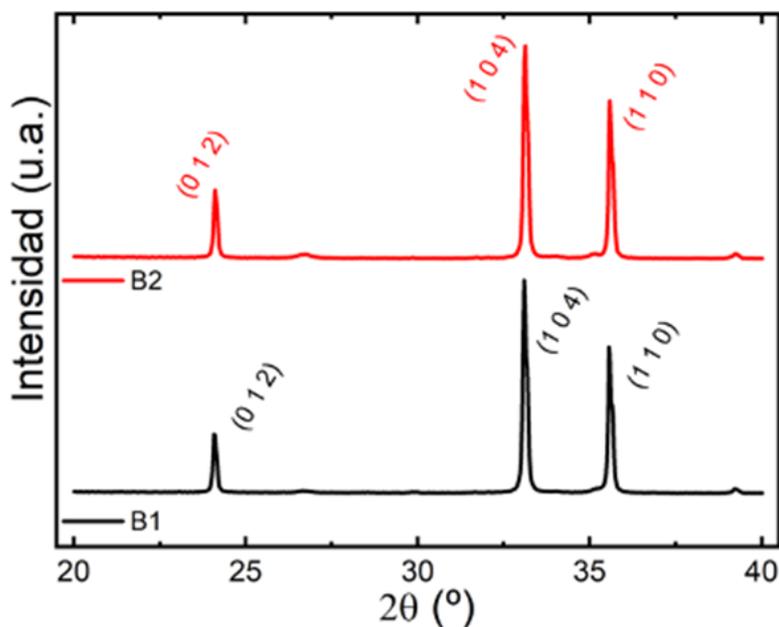


Figura 10. XRD de los fotocatalizadores B1 y B2, obtenidos por tratamiento térmico a 550°C durante 2 horas de los catalizadores A1 y A2, respectivamente.

En la Figura 11 se pueden ver las imágenes obtenidas en el SEM para algunos de los fotocatalizadores a los que se les aplicó tratamiento térmico. Como se ve en ellas, hay diferencias tanto en el tamaño como en la forma de las nanopartículas si se comparan con las imágenes obtenidas para los catalizadores sin tratamiento térmico (Fig. 2 y 6). El fotocatalizador B1 (Fig. 9a) muestra un tamaño de nanopartícula más pequeño que el B2 (Fig. 9b) hecho que resulta razonable ya que el tiempo de síntesis es más largo para este último. Por otro lado, el fotocatalizador B3 (Fig. 9c) es totalmente distinto morfológicamente a los otros catalizadores y más parecido a los fotocatalizadores A, sin tratamiento térmico, aunque también se pueden apreciar ciertas partículas de tamaño y forma similar a las observadas para B1 y B2. Finalmente, el fotocatalizador B5 (Fig. 9d) contiene partículas mucho más grandes que los anteriores. Las partículas de los

catalizadores sin tratamiento térmico presentan una forma más ovalada y se encuentran aglomeradas. Sin embargo, detrás el tratamiento térmico, los catalizadores presentan formas más esféricas, lo que proporciona una mejor accesibilidad a la superficie del fotocatalizador al reducir la tortuosidad del material. Además, estas nanopartículas están más libres y son más homogéneas, lo que hace que idealmente se puedan dispersar mejor, contribuyendo en principio a un mayor efecto catalítico en nuestro sistema. Todo esto contribuye a que el catalizador pueda ser más activo y, por lo tanto, degrade mejor el contaminante orgánico.

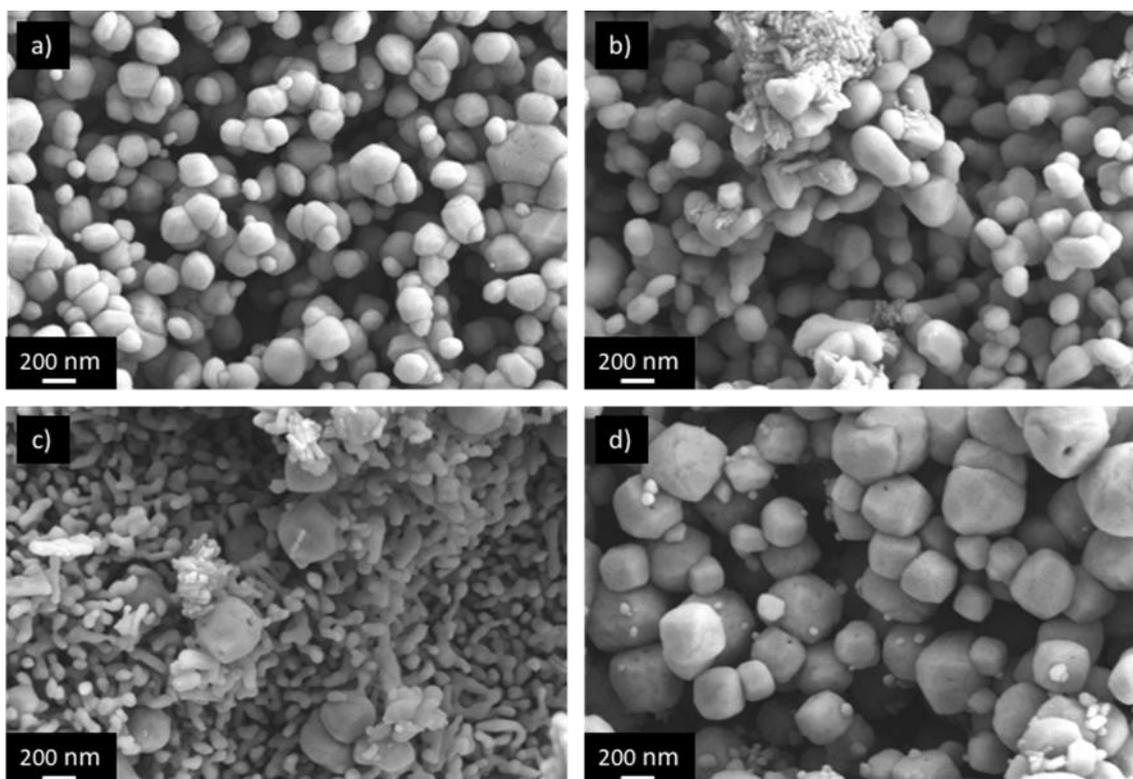


Figura 11. SEM de fotocatalizadores sometidos a tratamiento térmico: (a) B1, (b) B2, (c) B3 y (d) B5.

El análisis comparativo de los tres catalizadores (Fig. 12) preparados a distintos tiempos de síntesis y con posterior tratamiento térmico muestra que el fotocatalizador B1 proporciona una caída de la absorbancia muy rápida y tan solo es necesario 1 hora de experimento para reducir la concentración del contaminante a 0, es decir, conseguir la eliminación total de AM. El fotocatalizador B2 sigue una degradación similar al catalizador B1, pero a diferencia del catalizador B1 no se obtiene la eliminación completa del contaminante, consiguiéndose una reducción del 95% de la concentración. La degradación del fotocatalizador B3 es muy diferente a los primeros, ya que es mucho más lenta, siendo necesarias 2 horas para conseguir la reducción total del contaminante. La morfología que presenta el fotocatalizador B3 es similar a las muestras A y se observa que su degradación es menos eficaz. Por este motivo, se puede concluir que además de la fase cristalina, la morfología juega un papel clave en la degradación, siendo la morfología de las muestras B1, B2 y B5 la idónea para la degradación del AM al tener una mayor superficie catalítica disponible dada la menor tortuosidad del material.

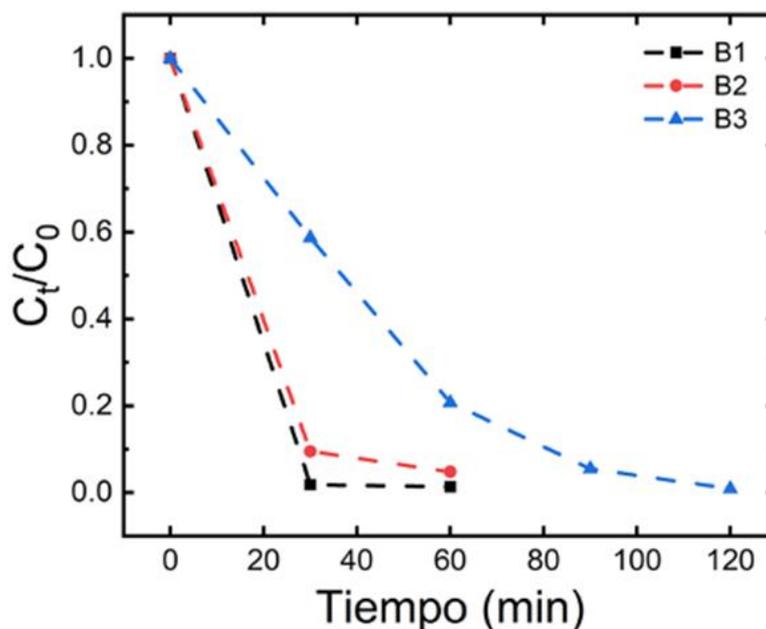


Figura 12. Estudio comparativo de la degradación en el tiempo del contaminante para los catalizadores sintetizados a distintos tiempos y posterior tratamiento térmico a 550°C durante 2h.

El análisis de forma conjunta de los tres catalizadores contratamiento térmico preparados a distintas temperaturas de síntesis (Fig. 13) muestra que el fotocatalizador B4 proporciona una caída de la absorbancia progresiva, siendo necesarias 3 horas de experimento para producir la degradación total del contaminante. El fotocatalizador B2 proporciona una caída brusca de la absorbancia y en tan solo 1 hora de reacción se produce la eliminación completa del AM. El fotocatalizador B5 presenta un comportamiento intermedio entre B4 y B2, ya que la absorbancia disminuye de forma progresiva, pero se necesitan 2 horas de experimento para conseguir eliminar el contaminante.

Los estudios de degradación manifiestan que, el tratamiento térmico es una modificación clave en la mejora de la efectividad del fotocatalizador, ya que este factor hace que las degradaciones sean totales y los tiempos de reacción sean muy inferiores a los que se necesitan en los fotocatalizadores que no están sometidos a tratamiento térmico. Como ya se predecía anteriormente con los análisis de XRD, el tratamiento térmico hace posible obtener hematita pura independientemente del fotocatalizador del que se parta. Dado que la hematita es la fase más activa y de mayor interés de los óxidos de hierro en procesos fotocatalíticos, la obtención de fotocatalizadores de hematita pura resultó ser satisfactorio para los objetivos del trabajo. El estudio de SEM de estos catalizadores ha permitido ver que las nanopartículas de hematita son de morfología más homogénea y esféricas lo que proporciona fotocatalizadores más activos. Además, la clara diferencia de tamaños entre A1, A2 y A5 se ve reflejada en la degradación del AM, siendo las nanopartículas de fotocatalizador más pequeñas las que proporcionan una mejor actividad catalítica. Estos dos factores hacen que los fotocatalizadores degraden al AM de forma mucho más marcada y rápida.

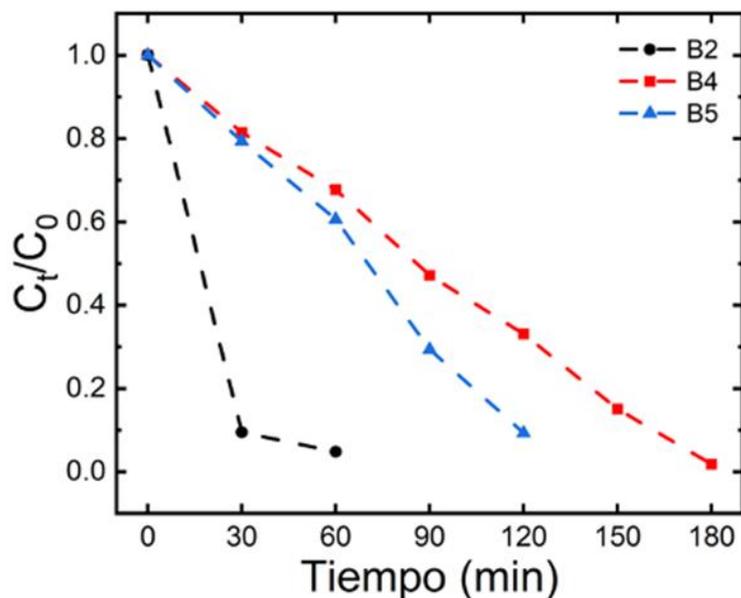


Figura 13. Estudio comparativo de la degradación en el tiempo del contaminante para los catalizadores sintetizados a distintas temperaturas con posterior tratamiento térmico a 550°C durante 2h.

Con el fin de conocer de manera cuantitativa cómo de rápido degradaba cada fotocatalizador al contaminante orgánico, se realizó un estudio cinético estimando las constantes de reacción de cada uno de los fotocatalizadores (Fig. 14). Los valores de las constantes fueron calculados asumiendo un pseudo primer orden como se especifica en los anexos. Las constantes obtenidas para los fotocatalizadores A (Fig. 14a), sin tratamiento térmico, son del orden de 10^{-3} a excepción del A4 que en este caso es $0,012 \text{ min}^{-1}$. Por otro lado, las calculadas para los fotocatalizadores B (Fig. 14b), con tratamiento térmico, son del orden de 10^{-2} , siendo la más elevada la que corresponde al catalizador B1, con un valor de $0,072 \text{ min}^{-1}$. Por otro lado, la más pequeña para los catalizadores B fue la del fotocatalizador B5 con un valor de $0,015 \text{ min}^{-1}$, que, a pesar de ser el menor valor, sigue siendo mayor que la obtenida para el mejor de los catalizadores A. El comportamiento observado en los estudios de degradación del AM corresponde con las constantes de reacción obtenidas, ya que se observan valores superiores para las muestras a las que se les ha aplicado tratamiento térmico, obteniendo incrementos de hasta 17 veces mayor (para el paso de A1 a B1 tras el tratamiento térmico). Esto justifica claramente su mayor eficacia en la degradación del AM desde el punto de vista cinético.

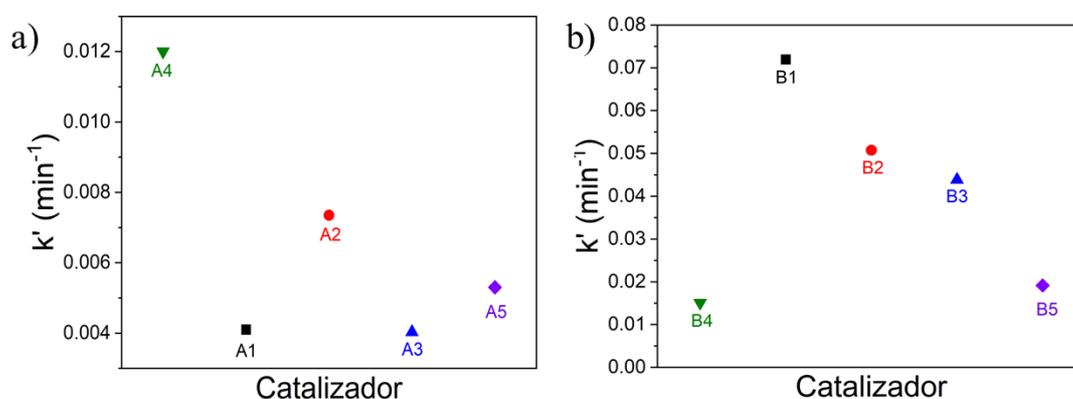


Figura 14. Estudio cinético de los fotocatalizadores sintetizados: (a) muestras sin tratamiento térmico; (b) muestras tras el tratamiento térmico.

Tras el análisis de todos los resultados queda demostrado que los catalizadores B resultan mucho más efectivos para la degradación de AM que los A. Hay una excepción: en el caso de los fotocatalizadores A4-B4, la mejora no es muy significativa tras el tratamiento térmico, hecho que queda demostrado si se comparan sus constantes cinéticas cuyos valores son $0,012 \text{ min}^{-1}$ para A4 frente a $0,019 \text{ min}^{-1}$ para B4. Para los demás catalizadores queda completamente demostrado que, por lo tanto, el tratamiento térmico es un factor clave en la preparación y uso de estos fotocatalizadores, ya que hace posible la degradación del AM de forma rápida.

2.2. Degradación de otros contaminantes orgánicos

En el anterior apartado se ha demostrado que el catalizador de hematita sintetizado resulta muy efectivo para la degradación de AM. En base a los buenos resultados obtenidos con el AM, se decidió investigar si el catalizador era multifuncional. Para ello se exploró la posibilidad de degradar otros contaminantes orgánicos comunes en efluentes acuosos, como son la rodamina B (RB) o el rojo de metilo (RM). La Figura 15a muestra la degradación individual de estos contaminantes orgánicos en comparación al AM y siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. El catalizador seleccionado para estos experimentos fue el B1, ya que demostró, en los estudios de degradación del AM, ser el catalizador que más eficazmente degradaba a dicho contaminante y que, por lo tanto, proporcionó la mejor constante cinética de todo el estudio. Se observa que el AM es el contaminante que más rápido se degrada y solo es necesaria 1h de reacción para conseguir la degradación completa. El RM se degrada más lentamente que el AM. Para este contaminante se observa una caída brusca de la absorbancia inicialmente seguida de una degradación mucho más lenta. Tras 2h de experimento se consigue reducir la concentración un 80%. Respecto a la RB, esta se degrada más lentamente que el RM al principio de la degradación. Sin embargo, tras 2h de reacción se consigue una mayor eliminación del contaminante, consiguiéndose una degradación del 94%.

La Figura 15b muestra la acción del catalizador cuando se encuentran presentes los tres contaminantes, lo cual puede ser más representativo de una situación real. Conociendo los máximos de absorbancia de cada uno de los contaminantes, que en este caso para el RM es 564 nm y para la RB es 520 nm, es posible conocer cuál es la curva de degradación de cada uno de ellos. La curva de degradación que se observa a la derecha (pico a 664 nm) corresponde a la AM, la curva central a la RB (pico a 564 nm) y para el RM no se observa el pico de absorción en el UV-vis cuando esta en combinación con otros contaminantes, esto puede ser debido a que pueden existir reacciones competitivas entre los contaminantes. Se puede observar como la degradación del AM y RB es progresiva, y tras 3 horas de reacción (ti indica el número de alícuota, siendo el tiempo entre ellas 30 minutos), el AM se degrada por completo, mientras que la RB no se elimina completamente. Es interesante comparar cómo, al incluir los tres contaminantes a la vez, la degradación de todos ellos se ralentiza, como sería de esperar. Esto sucede como consecuencia de las reacciones competitivas entre la degradación del AM y de la RB, ya que el número de sitios catalíticos es el mismo que en los demás experimentos. De este

modo, se puede concluir que la interacción entre hematita y el AM está mas favorecida que con la RB.

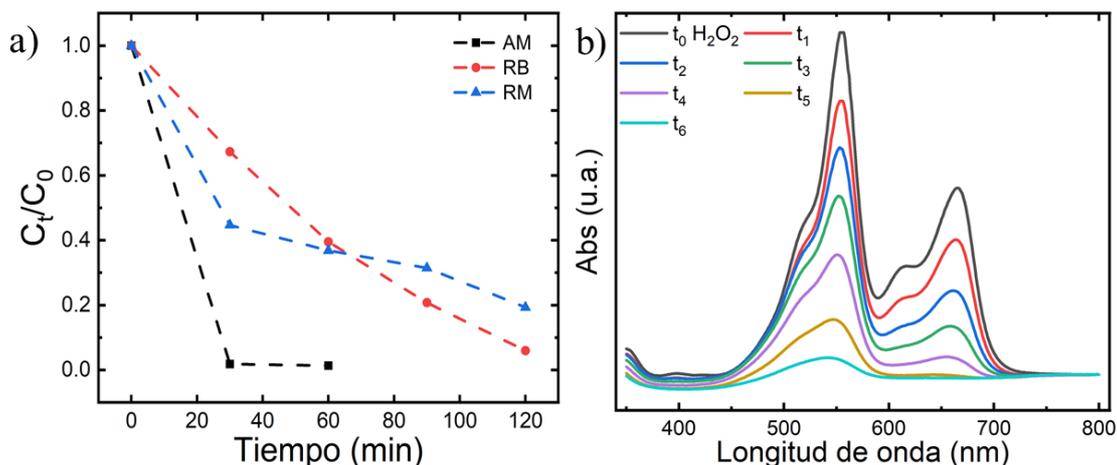


Figura 15. (a) estudio comparativo de la degradación individual de cada uno de los contaminantes orgánicos (b) UV-vis del estudio de degradación de los tres contaminantes de manera conjunta.

Como se ha visto en este apartado el catalizador B1 resulta efectivo para degradar tanto el AM como diferentes contaminantes, ya sea de forma conjunta o por separado, por lo que queda demostrada la aplicabilidad de este fotocatalizador para el tratamiento de aguas en efluentes de uso común.

3. Método experimental

Esta parte de la memoria está dedicada a la síntesis del fotocatalizador, a las técnicas empleadas para su caracterización y al procedimiento seguido para la degradación del contaminante.

3.1. Síntesis de los fotocatalizadores

Para llevar a cabo la síntesis de hematita en polvo se preparó una disolución de FeCl₃ (0,15 M, 0,608 g) y NaNO₃ (1 M, 2,125 g) en 25 mL de agua ultrapura. La disolución resultante se agitó durante 15 minutos para asegurar su correcta homogenización. A continuación, se tomaron 10 mL de esta disolución y se introdujeron en un reactor de cuarzo en un horno microondas (CEM Discover SP, empleando 225 W de potencia) a diferentes condiciones de temperatura y tiempos de síntesis. Se realizó esta operación por duplicado para contrastar la reproducibilidad del procedimiento experimental. La dispersión obtenida se centrifugó durante 10 min a 100000 rpm. Seguidamente, se desechó el sobrenadante y el sólido sedimentado se redispersó en agua para proceder a su filtración a vacío. Tras la filtración, se lavó el sólido con agua para eliminar cualquier impureza remanente y se dejó secar el sólido en una placa Petri de vidrio dentro de una estufa a 80°C durante 30 minutos. Finalmente, algunos de los fotocatalizadores sintetizados fueron sometidos a un tratamiento térmico durante 2 horas a una temperatura de 550°C con el objetivo de mejorar la cristalinidad y propiedades del polvo de óxido de hierro.

Cabe destacar que en las síntesis asistidas por microondas realizadas se emplearon diferentes condiciones (tanto temperatura como tiempo de síntesis) con el fin de estudiar cómo afectaban estos cambios a la estructura cristalina y morfología del producto obtenido, hecho que se observó después mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD), las cuales se explican en el siguiente apartado. Los pasos posteriores de filtración y tratamiento térmico se llevaron a cabo del mismo modo para todas las condiciones de síntesis.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Espectroscopía UV-visible

La espectroscopia UV-Vis es una técnica basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por parte de los compuestos de una muestra. La absorción de esta radiación provoca transiciones vibracionales y electrónicas lo que dan lugar a la aparición de las bandas características de cada compuesto.

La espectroscopia UV-visible se empleó en este trabajo para seguir la reacción de degradación del contaminante. El azul de metileno (AM) presenta un máximo de absorción a 664 nm por lo que el rango de estudio empleado generalmente fue entre 500 nm y 800 nm. Para los otros dos contaminantes empleados, se emplearon rangos distintos: de 400 nm a 700 nm para la RB, cuyo pico de interés se encuentra a 564 nm, y de 440 nm a 640 nm para el RM, que tiene el máximo de absorción a 520 nm. En particular, esta técnica permite observar que, con el paso del tiempo de reacción, ese máximo de absorción característico del AM disminuye hasta convertirse prácticamente en una línea recta si se ha degradado completamente el contaminante orgánico, alcanzando así el objetivo propuesto. Los estudios de degradación se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica centrada en el estudio y análisis de materiales que se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los electrones que rodean los átomos difractan el haz incidente de rayos X. En un cristal, debido a su estructura periódica, los haces de rayos X se dispersan y se amplifican, creando un patrón de difracción que posteriormente se puede observar y medir su intensidad. De este modo, con dependencia de la intensidad y el ángulo de incidencia del haz difractado, se obtiene un espectro formado por una serie de picos que aportan información acerca de la estructura cristalina del material estudiado, así como del tamaño de los propios cristales.

El XRD fue empleado para conocer la estructura cristalina y la cristalinidad de los fotocatalizadores sintetizados con el fin de conocer qué fases cristalinas estaban presentes en el producto obtenido. Concretamente interesaba determinar si el polvo obtenido era hematita o si contenía trazas de otras fases como la akaganeita (oxi-hidróxido de hierro clorado) o la magnetita, lo cual es clave para su posterior uso como fotocatalizador. Se buscaba que el producto obtenido fuese únicamente hematita para que sus propiedades

como fotocatalizador fuesen las óptimas. La caracterización se realizó empleando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con una fuente de rayos X de Cu K α con una longitud de onda $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones induce una serie de interacciones con los electrones de la muestra que conlleva a la emisión de diferentes señales (electrones secundarios, retrodispersados o rayos X) en función del tipo de interacción. Estas señales son captadas con distintos detectores proporcionando información acerca de la morfología, tamaño y naturaleza de la muestra, y permitiendo así la caracterización de los materiales mediante contraste topográfico y composicional.

El SEM fue usado en este trabajo para estudiar estructuralmente la topografía del polvo sintetizado y para hacer un seguimiento de la influencia de los cambios en las condiciones de síntesis. Esta técnica permitió comprobar la correlación que existía entre las condiciones de síntesis empleadas y la forma y el tamaño de las nanopartículas, lo cual es un factor determinante para su uso como fotocatalizador. Un tamaño pequeño de partícula o una gran superficie específica accesible del fotocatalizador resultan muy favorables ya que, de este modo, el área de contacto entre el fotocatalizador y el AM es mayor, lo que proporciona una aceleración en el proceso de degradación del contaminante. Los análisis de SEM fueron llevados a cabo en un Carl Zeiss Sigma 300VP.

3.3. Tratamiento de aguas: eliminación del azul de metileno

Para la degradación del azul de metileno presente en aguas, se preparó una disolución de AM de 15 mg L^{-1} en 250 mL de agua destilada en un frasco tapado para evitar su exposición a la luz. A continuación, se dispersaron 7,5 mg de catalizador en 15 mL de la disolución de azul de metileno y se mantuvieron en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente y en oscuridad para asegurar un contacto homogéneo entre ambas partes. Transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de 1,5 mL y se introdujo en una cubeta de poliestireno para proceder a su medida en el espectrofotómetro UV-visible siendo este el t_0 de la reacción. Después, se añadieron 7,5 mL de H_2O_2 a la dispersión de AM (se empleó la misma cantidad de H_2O_2 para los otros contaminantes) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para iniciar el proceso Fenton y ésta se expuso a una lámpara de luz ultravioleta (con su iluminación centrada a 350 nm) a temperatura ambiente y bajo agitación constante para evitar decantación del fotocatalizador. El papel del H_2O_2 es actuar como oxidante, incrementando la generación de radicales libres que contribuyen a la degradación del contaminante.

Tras la adición de H_2O_2 , se tomaron alícuotas de 1,5 mL cada 30 minutos para realizar el seguimiento del proceso de degradación del contaminante (tal y como se ha explicado anteriormente). En algunos de los ensayos se tomaron alícuotas a otros tiempos para seguir la reacción de forma más detallada como se indicará más adelante. En el

proceso de degradación del azul de metileno se observa un cambio de coloración de la dispersión que pasa de azul, característica del azul de metileno, a azul oscura/marrón (en la dispersión de AM con el fotocatalizador y el H₂O₂) y finalmente a roja, característica de la hematita, lo que facilitaba el seguimiento visual de la reacción de degradación (Figura 16). Cabe destacar que se llevaron a cabo ensayos de degradación utilizando el catalizador sintetizado antes y después del tratamiento térmico para observar la influencia de la temperatura en su efectividad como fotocatalizador. El procedimiento aquí descrito fue el que se siguió para todas las condiciones de síntesis estudiadas.

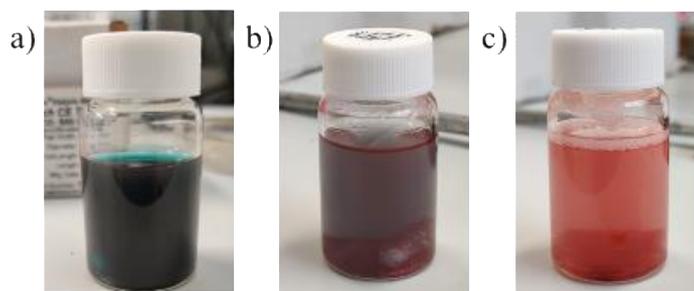


Figura 16. Seguimiento visual de la reacción de degradación de azul de metileno: (a) antes de la degradación, color característico de la dispersión del contaminante con catalizador, (b) durante la degradación, (c) final de la degradación, color característico de la hematita.

Además de los experimentos de degradación de AM aquí descritos, se realizaron diversas pruebas cuya finalidad era determinar la influencia de los distintos componentes del sistema catalítico. De este modo, se hicieron estudios de degradación del AM en lo que, por separado, no se incluyó el catalizador, no se incluyó el oxidante (H₂O₂), no se empleó la luz UV. Además, se exploró el efecto que tenía la cantidad de agua oxigenada añadida en la velocidad de degradación del AM. Estos experimentos se encuentran recogidos en el Anexo IV.

3.4. Degradación de otros contaminantes: Rodamina B y Rojo de metilo.

Para la degradación de Rodamina B (RB), contaminante orgánico presente en aguas, se procedió de igual forma que en la degradación de AM, pero en este caso se dispersaron 5 mg de catalizador en 15 mL de una disolución 15 mg L⁻¹ (misma concentración que la de AM). La dispersión paso de rosa (característico de la RB) a rojo tras el proceso de degradación. El rojo de metilo (RM) fue degradado del mismo modo: se dispersaron 9 mg de catalizador en 15 mL de una disolución 15 mg L⁻¹ y la dispersión paso de rojo intenso (característico de la RM) a rojo/marrón color característico de la hematita. Al igual que en la degradación del AM, se tomaron alícuotas de 1,5 mL cada 30 minutos para cada uno de los contaminantes.

Con el fin de estudiar la degradación conjunta de los tres contaminantes, se preparó una dispersión del fotocatalizador junto con los tres contaminantes aquí discutidos (AM, RB y RM). Para ello se añadieron 7,5 mg de hematita a 15 mL de una disolución acuoso que contenía la misma concentración (en mg L⁻¹) de los tres

contaminantes. A continuación, se realizó el seguimiento de la degradación de los tres contaminantes mediante UV-vis, en base a lo explicado anteriormente.

4. Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se han sintetizado fotocatalizadores basados en hematita con elevada eficacia para la degradación completa de azul de metileno. Se han sintetizado distintos catalizadores empleando condiciones de síntesis diversas de temperatura y tiempo que, posteriormente, se han utilizado en un proceso foto-Fenton de degradación de contaminantes orgánicos. La eficacia de los catalizadores sintetizados se ha evaluado mediante el seguimiento de la degradación de azul de metileno, lo que ha permitido optimizar el proceso de síntesis para mejorar el funcionamiento del catalizador, y, por lo tanto, alcanzar el objetivo principal de este trabajo: conseguir un fotocatalizador que permita la degradación completa del contaminante orgánico. Los experimentos han demostrado que el tratamiento térmico es un factor clave y determinante en la preparación de estos fotocatalizadores, ya que se observa una gran mejora de su actividad catalítica en las muestras que lo presentan cuando se emplean en las reacciones de degradación. Asimismo, se ha llegado a la conclusión de que, además de ser un material con unas propiedades excepcionales, también es multifuncional y puede degradar otros contaminantes distintos al principal del estudio, como la rodamina B y el rojo de metilo lo que lo hace mucho más atractivo.

Una vez extraídas las distintas conclusiones y en base a lo que se ha desarrollado en este trabajo se plantean diferentes posibilidades para un trabajo futuro:

- Estudios de recuperación del catalizador. Debido a que no se consume durante la degradación, una posibilidad sería diseñar estrategias de recuperación mediante centrifugación o tratamiento térmico para reutilizarlo el catalizador en sucesivos experimentos de degradación.
- Estudios de inactivación del catalizador. Comprobar cuantos ciclos de catálisis aguanta el catalizador sin disminuir drásticamente su actividad catalítica.
- Eliminación de otros contaminantes orgánicos o inorgánicos, como residuos farmacéuticos o metales pesados.
- Modificar las condiciones de síntesis para profundizar en la preparación catalizadores aún más eficaces.
- Realizar estudios adicionales de las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado mediante técnicas como XPS, Raman o TEM.
- Combinar el material con otros materiales o co-catalizadores con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas.

5. Bibliografía

- [1] UN-Water, 2021: Summary Progress Update 2021 – SDG 6 – water and sanitation for all. Version: July 2021. Geneva, Switzerland.
- [2] Taylor, Richard G. Ground water and climate change. *Nat. Clim. Change*. **2012**, 3, 322-329; DOI: 10.1038/NCLIMATE1744.
- [3] Shannon, Mark A.; Bohn, Paul W.; Elimelech, Menachem; Georgiadis, John G.; Mariñas, Benito J.; Mayes, Anne M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*. **2008**, 452, 301-310.
- [4] Nayebare, Shedrack R.; Wilson, Lloyd R.; Carpenter, David O.; Dziejulski, David M.; Kannan, Kurunthachalam. A review of potable water accessibility and sustainability issues in developing countries – case study of Uganda. *Rev. Environ. Health*. **2014**, 29(4), 363-378; DOI: 10.1515/reveh-2013-0019.
- [5] Sowers, Jeannie; Vengosh, Avner; Weinthal, Erika. Climate change, water resources, and the politics of adaptation in the Middle East and North Africa. *Clim. Change*. **2011**, 104, 599-627; DOI: 10.1007/s10584-010-9835-4.
- [6] Bricchieri-Colombi, Stephen; Bradnock, Robert W. Geopolitics, water and development in South Asia: cooperative development in the Ganges-Brahmaputra delta. *Geogr. J.* **2003**, 169(1), 43-64; DOI: 10.1111/1475-4959.T01-1-00002.
- [7] Selby, Jan. The Geopolitics of Water in the Middle East: fantasies and realities. *Third World Q.* **2006**, 26(2), 329-349; DOI: 10.1080/0143659042000339146.
- [8] Agrawal, Anju; Pandey, Ravi S.; Sharma, Bechan. Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *Water Resour. Prot.* **2010**, 2, 432-448; DOI: 10.4236/jwarp.2010.25050.
- [9] Lu, Yonglong; Song, Shuai; Wang, Ruoshi; Liu, Zhaoyang; Meng, Jing; Sweetman, Andrew J.; et al. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. *Environ. Int.* **2015**, 77, 5-15; DOI: 10.1016/j.envint.2014.12.010.
- [10] Jurado, Anna; Vázquez-Suñé, Enric; Carrera, Jesus; López de Alda, Miren; Pujades, Estanislao; Barceló, Damià. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* **2012**, 440, 82-94. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.029.
- [11] Köck, Marianne; Farré, Marinella; Martínez, Elena; Gajda-Schranz, Krisztina; Ginebreda, Antoni; Navarro, Asunción; et al. Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *J. Hydrol.* **2010**, 383, 73-82; DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.12.029.

- [12] Azizullah, Azizullah; Nasir Khan Khattak, Nasir; Richter, Peter; Häder, Donat-Peter. Water pollution in Pakistan and its impact on public health. *Environ. Int.* **2011**, 37, 479-497; DOI: 10.1016/j.envint.2010.10.007.
- [13] Wang, Qing; Yang, Zhiming. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environ. Pollut.* **2016**, 218, 358-365; DOI: 10.1016/j.envpol.2016.07.011
- [14] Sirés, Ignasi; Brillas, Enric. Remedation of wáter pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies. *Environ. Int.* **2012**, 40, 212-229; DOI: 10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [15] Buyukkamaci, Nurdan; Koken, Emre. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. *Sci. Total Environ.* **2010**, 408, 6070-6078; DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.045.
- [16] Aniyikaiye, Tolulope E.; Oluseyi, Temilola; Odiyo, John O.; Edokpayi, Joshua N. Physico-Chemical Analysis of Wastewater Discharge from Selected Paint Industries in Lagos, Nigeria. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, 16, 1235; DOI: 10.3390/ijerph16071235.
- [17] Robinson, Tim; McMullan, Geoff; Marchant, Roger; Nigam, Poonam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* **2001**, 77, 247-255; DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [18] Ismail, Muhammad; Akhtar, Kalsoom; Khan, M.I.; Kamal, Tahseen; Khan, Murad A.; et al. Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation. *Curr. Pharm. Des.* **2019**, 25(34), 3645-3663; DOI: 10.2174/1381612825666191021142026.
- [19] Rafiq, Asma; Ikram, Muhammad; Ali, S.; Niaz, Faiza; Khan, Maaz; Khan, Qasim; Maqbool, Muhammad. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, 9, 111-128; DOI: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- [20] Khan, Idrees Khan; Saeed, Khalid; Zekker, Ivar; Zhang, Baoliang; Hendi, Abdulmajeed H.; Ahmad, Ashfaq; et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water.* **2022**, 14,242; DOI: 10.3390/w14020242.
- [21] Mondal, S. Methods of Dye Removal from Dye House Effluent. *Environ. Eng. Sci.* **2008**, 25(3); DOI: 10.1089/ees-2007.0049.

- [22] Bhatia, Deepika; Raj Sharma, Neeta; Singh, Joginder; Kanwar, Rameshwar. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2017**, 47(19), 1836-1876; DOI: 10.1080/10643389.2017.1393263.
- [23] Katheresan, Vanitha; Kansedo, Jibrail; Yon Lau, Sie. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 4676-4697; DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [24] Garrido-Cárdenas, José Antonio; Esteban García, Belén; Agüera, Ana; Sanchez Pérez, José Antonio; Manzano Agugliaro, Francisco. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020, 17, 170; DOI: 10.3390/ijerph17010170
- [25] Kim, Juhee; Zhang, Tianqi; Liu, Wen; Du, Penghui; Dobson, Jordan T.; Huang, Ching-Hua. Advanced Oxidation Process with Peracetic Acid and Fe (II) for Contaminant Degradation. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, 53, 13312-13322; DOI: 10.1021/acs.est.9b0299.
- [26] Yang, Qi; Ma, Yinghao; Chen, Fei; Yao, Fubing; Sun, Jian; Wang, Shana; et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.* **2019**, 378, 122149; DOI: 10.1016/j.cej.2019.122149.
- [27] Javaid, Rahat; Yaqub Qazi, Umair. Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2019**, 16, 2066; DOI: 10.3390/ijerph16112066.
- [28] Kim, Tak-Hyun; Park, Chulhwan; Yang, Jeongmok; Kim, Sangyong. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* **2004**, B112, 95-103; DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.008.
- [29] Mirzaei, Amir, Chen, Zhi; Haghghat, Fariborz; Yerushalmi, Laleh. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. *Chemosphere.* **2017**, 174, 665-688; DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019.
- [30] Hoa Vu, Xuan; Huu Phuoc, Luong; Dac Dien, Nguyen; Ha Pham, Thi Thu; Duy Thanh, Luong. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route. *J. Electron. Mater.* **2019**, 48(5); DOI: 10.1007/s11664-019-07056-2.
- [31] Zong, Meriong; Song, Duo; Zhang, Xin; Huang, Xiaopeng; Lu, Xiancai; Rosso, Kevin M. Facet-Dependent Photodegradation Of Methylene Blue by Hematite Nanoplates in Visible Light. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55, 677-688. DOI: 10.1021/acs.est.0c05592.

6. Anexos

Anexo I: Reactivos

En las siguientes tablas se recogen los reactivos empleados para la síntesis de los catalizadores y los estudios de degradación.

Tabla A1. Reactivos sólidos.

Reactivos sólidos	Fabricante	Grado de pureza	Uso
Nitrato de sodio	Labkem	99%	Síntesis del catalizador
Cloruro de hierro (III)	Sigma-Aldrich	97%	Síntesis del catalizador
Azul de metileno	Sigma-Aldrich	Puro	Contaminante a degradar
Rodamina B	Sigma-Aldrich	≥ 95% (HPLC)	Contaminante a degradar
Rojo de metilo	Sigma-Aldrich	Puro	Contaminante a degradar

Tabla A2. Reactivos líquidos.

Reactivos líquidos	Fabricante	Grado de pureza	Uso
Agua oxigenada	Sigma-Aldrich	30% (v/v)	Proceso Fenton
Agua ultrapura	Milli-Q		Uso general

Anexo II: Gráficas de degradación del AM.

A continuación, se proporcionan las gráficas obtenidas en el UV-vis que muestran el seguimiento de la degradación del AM con los distintos catalizadores sintetizados, de acuerdo con lo mencionado en la Figura 5.

La Figura A1 proporciona las gráficas obtenidas empleando los catalizadores sintetizados a distintos tiempos y una misma temperatura, 150°C. La gráfica correspondiente al catalizador A1 (Fig. A1a), muestra que inicialmente se produce una caída de la absorbancia tras la adición del H₂O₂, lo cual deja claro su función como oxidante al proporcionar los radicales libres necesarios para degradar el AM. Sin embargo, después de la primera alícuota, la degradación es más lenta, hasta que, finalmente, el experimento se detiene sin producirse la eliminación total del contaminante. El fotocatalizador A2 (Fig. A1b) tiene un comportamiento similar, aunque la degradación de AM es más rápida. La degradación se produce de forma más lenta con el catalizador A3 (Fig. A1c).

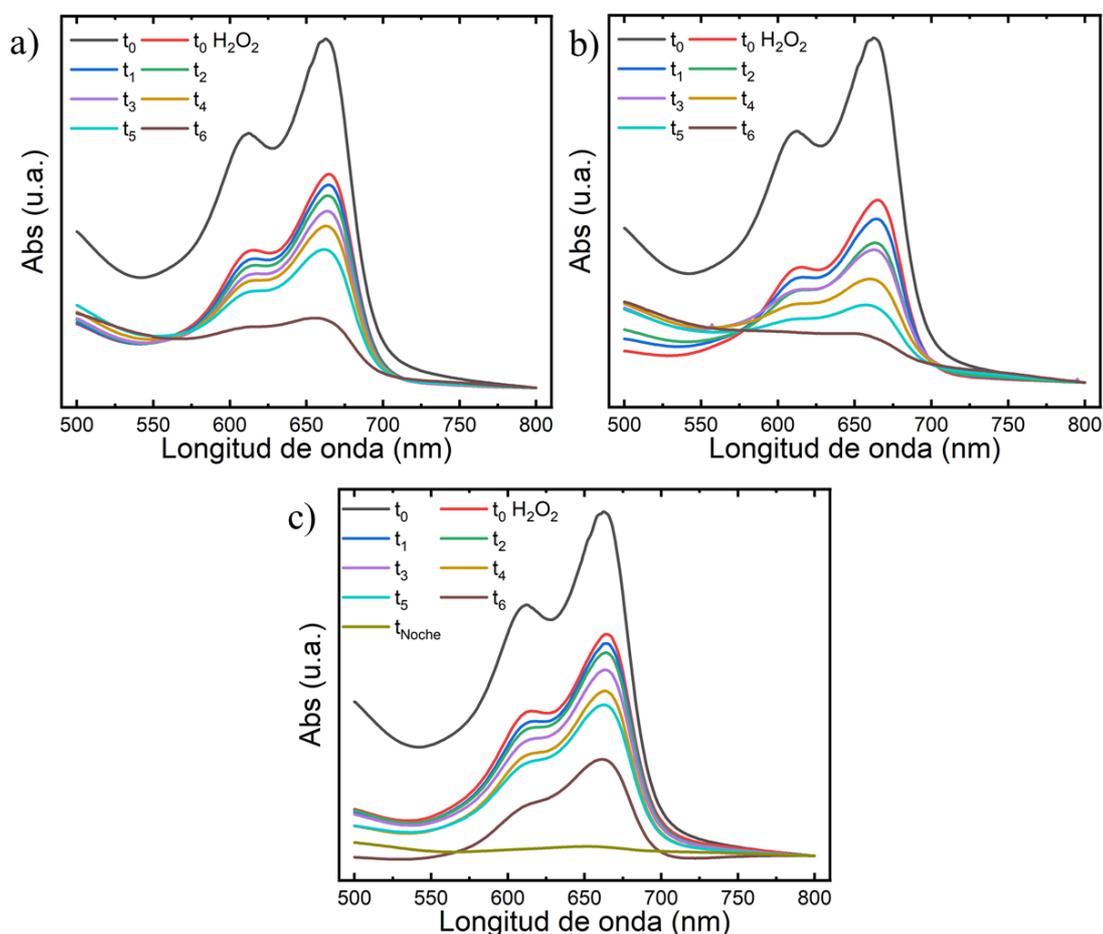


Figura A1: UV-vis de los estudios de degradación del contaminante orgánico empleando catalizadores sintetizados a 150°C con un tiempo de síntesis de: (a) A1 (5 min), (b) A2 (10 min), (c) A3 (20 min).

La figura A2 muestra las gráficas obtenidas empleando los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas y un mismo tiempo; 10 minutos. La gráfica obtenida empleando el catalizador A4 (Fig. A2a), muestra que inicialmente se produce una caída de la absorbancia al añadir el H₂O₂. Sin embargo, después de la primera alícuota la degradación es más lenta, hasta que, finalmente, se produce la degradación casi total del contaminante. La degradación con el fotocatalizador A2 (Fig. A2b), fue descrita anteriormente (en la Fig. 6). La degradación con el fotocatalizador A5 (Fig. A2c), se produce de forma más lenta que con los otros catalizadores, ya que se observa una ralentización a partir de los 90 minutos, sin llegar a conseguir la eliminación completa del contaminante.

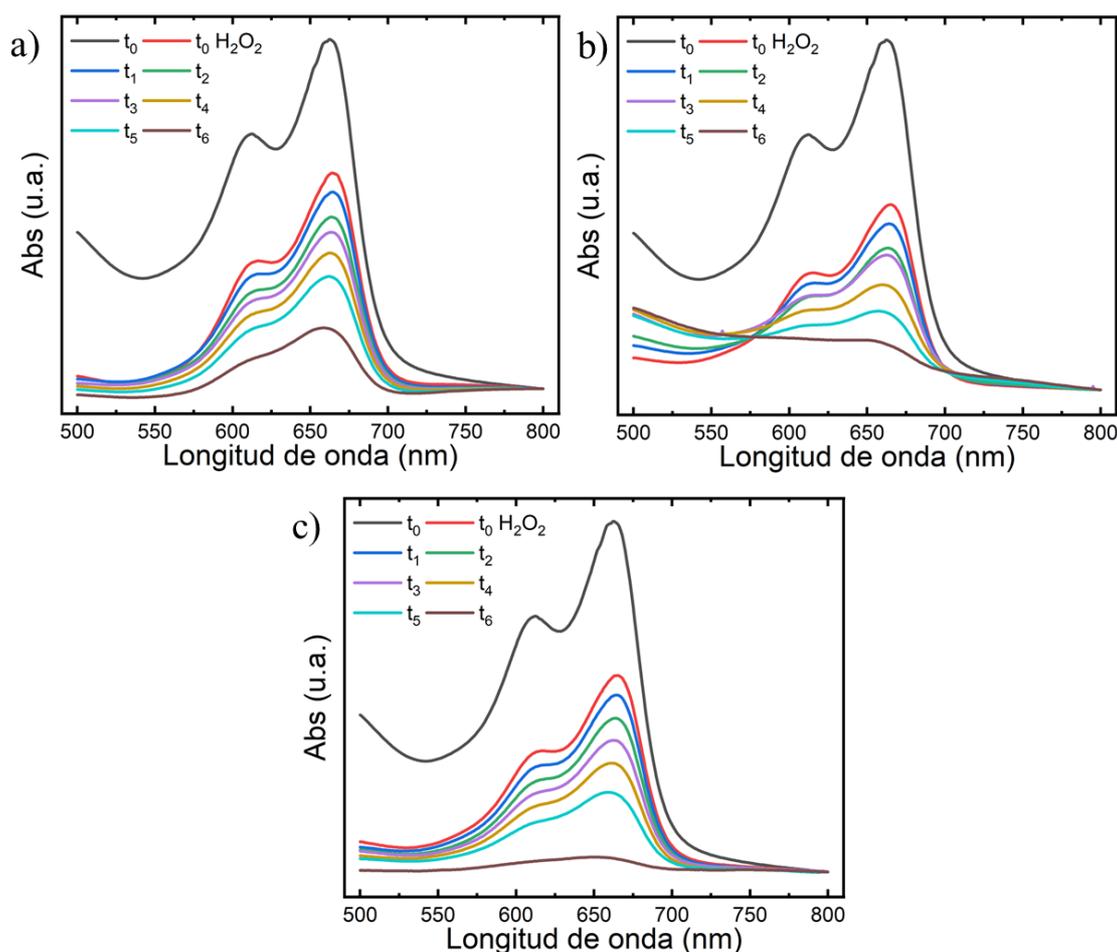


Figura A2: UV-vis de los estudios de degradación del contaminante orgánico empleando catalizadores sintetizados durante 10 min con temperaturas de síntesis de: (a) A4 (140°C), (b) A2 (150°C), (c) A5 (160°C).

La figura A3 proporciona los UV-vis que se obtuvieron empleando los catalizadores sintetizados a 150°C y distintos tiempos de reacción y, a continuación, una vez sintetizados, aplicación de tratamiento térmico a 550°C durante 2h. Para el catalizador B1 (Fig. A3a) se observa que la caída de la absorbancia es de forma rápida y progresiva. Ocurre algo similar con el catalizador B2 (Fig. A3b), si bien no tan rápido como para B1. Sin embargo, la degradación con el fotocatalizador B3 (Fig. A3c) se produce de forma más lenta y es necesario un tiempo de reacción superior para conseguir la eliminación del contaminante.

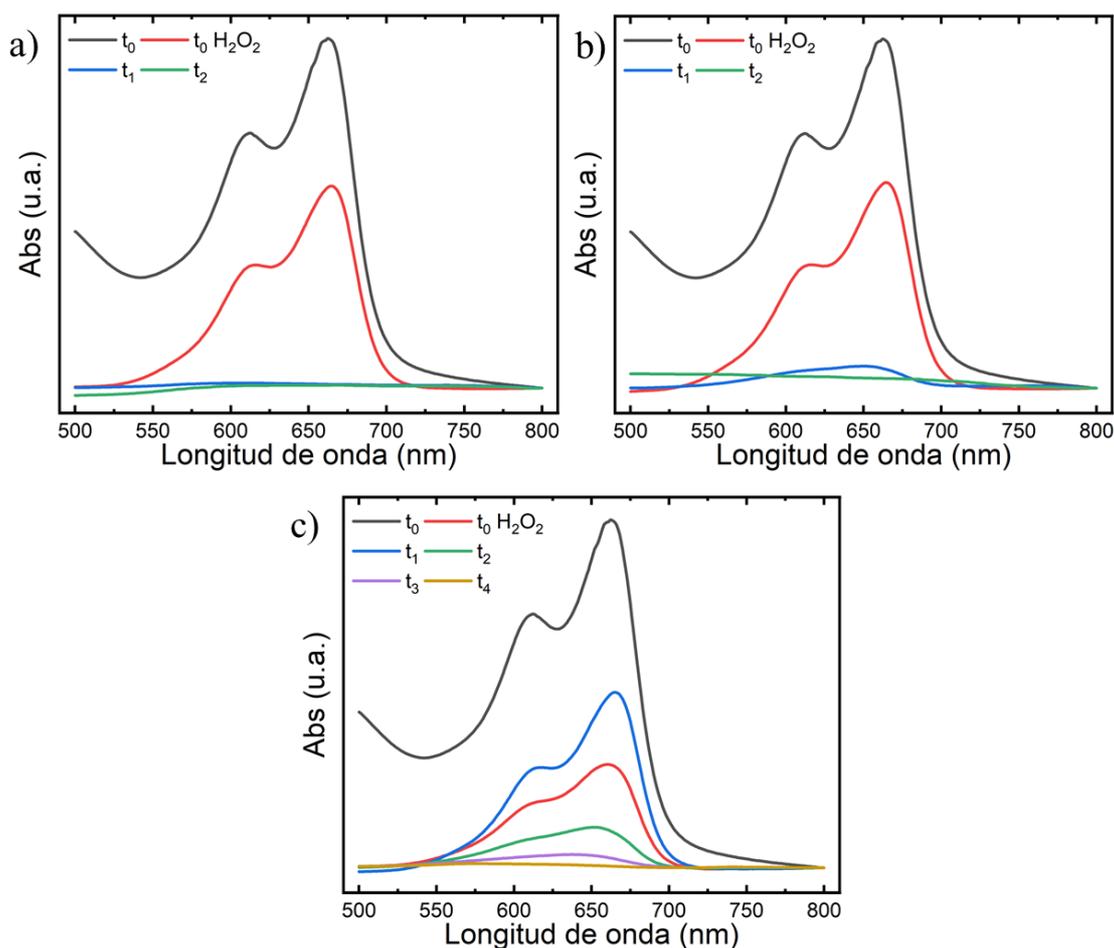


Figura A3: UV-vis de los estudios de degradación del contaminante orgánico empleando catalizadores sintetizados a 150°C con un tiempo de síntesis de: (a) B1 (5 min), (b) B2 (10 min), (c) B3 (20 min) y una vez sintetizados, aplicación de tratamiento térmico a 550°C durante 2h.

La figura A4 proporciona los UV-vis que se obtuvieron empleando los catalizadores sintetizados con un tiempo de reacción de 10 minutos y distintas temperaturas y, a continuación, una vez sintetizados, aplicación de tratamiento térmico a 550°C durante 2h. El catalizador B4 (Fig. A4a) proporciona una gráfica en la que la caída de la absorbancia es de forma progresiva y rápida. Lo mismo ocurre con el catalizador B2 (Fig. A4b). Sin embargo, la degradación con el fotocatalizador B5 (Fig. A4c) se produce de forma más lenta y es necesario un tiempo de reacción superior para conseguir la eliminación del contaminante.

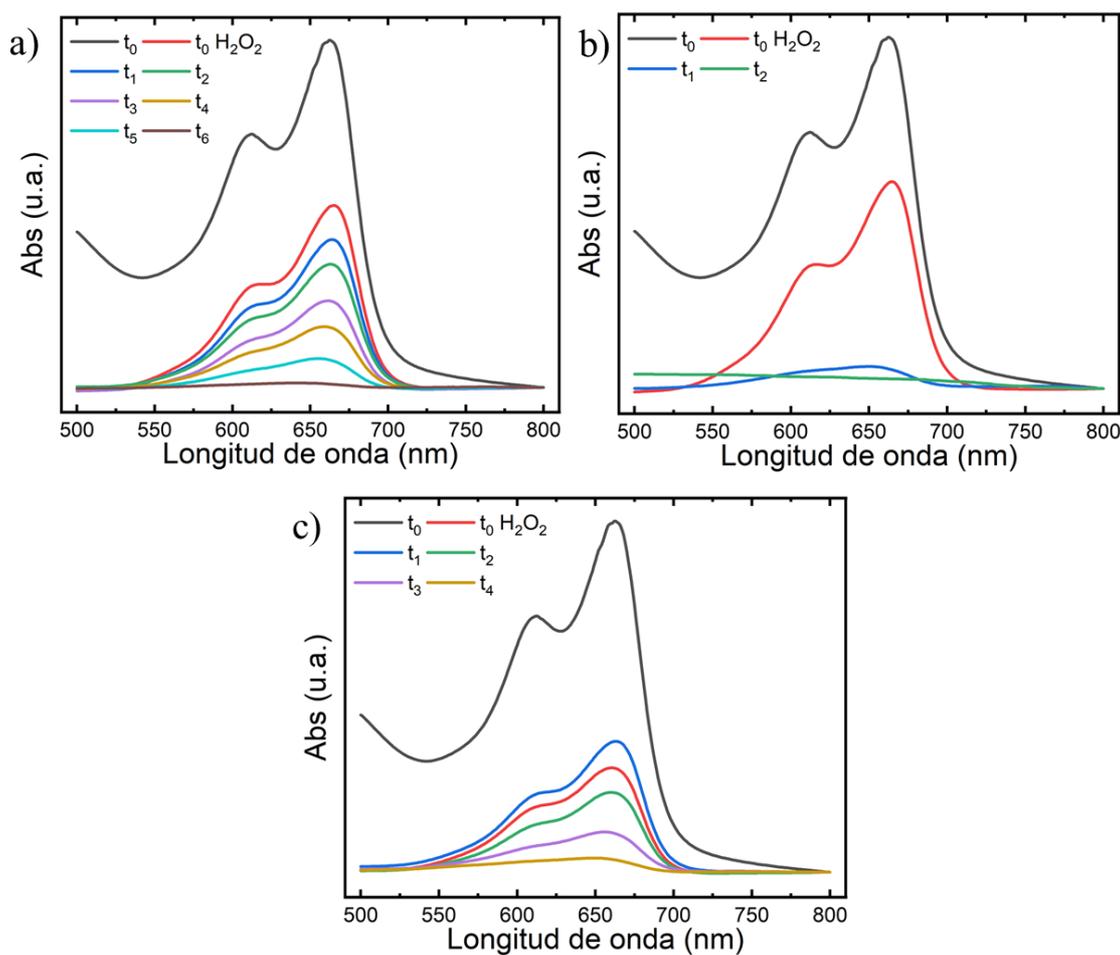


Figura A4: UV-vis de los estudios de degradación del contaminante orgánico empleando catalizadores sintetizados durante 10 min con temperaturas de síntesis de: (a) B4 (140°C), (b) B2 (150°C), (c) B5 (160°C) y una vez sintetizados, aplicación de tratamiento térmico a 550°C durante 2h

Anexo III: Gráficas de degradación de otros contaminantes orgánicos.

En esta sección están incluidas las gráficas obtenidas en el UV-vis con los contaminantes orgánicos rojo de metilo y rodamina B. La caída de la absorbancia con ambos contaminantes es progresiva y el tiempo de reacción que requieren para degradar al contaminante es el mismo. Se ha de tener en cuenta que estas curvas muestran la degradación de los dos contaminantes de forma individual. Sin embargo, cuando se combinan, su degradación deja de ser la misma, como se vio en el Apartado 2.3.

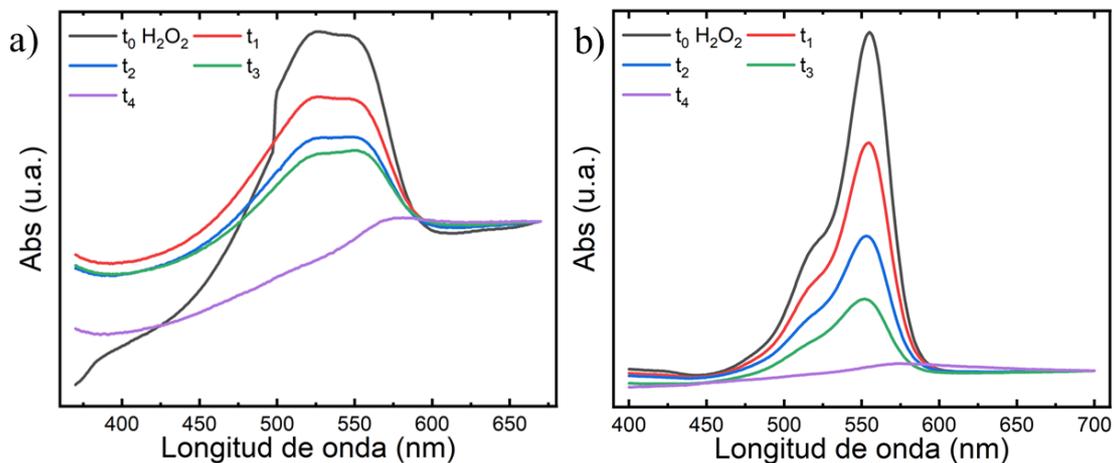


Figura A5: UV-vis de los estudios de degradación de otros contaminantes orgánicos: (a) Rojo de metilo, (b) Rodamina B.

Anexo IV: Estudios adicionales de la reacción de degradación.

Para comprobar que cada componente de la degradación es necesario para producir la eliminación completa del contaminante, se hicieron experimentos que lo demostrasen. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de degradación en los que se prescindió individualmente de uno de los tres elementos claves del proceso foto-Fenton: el H_2O_2 , la luz UV y el fotocatalizador de hematita. El catalizador empleado en estos experimentos fue el B1, que proporcionó el mejor rendimiento en la degradación del AM. De este modo, en la Figura A6a se ve que el carácter oxidante que proporciona el H_2O_2 es completamente necesario para la reacción ya que no se produce apenas degradación en su ausencia. Este hecho se asocia con la carencia de radicales $\cdot\text{OH}$ que inician la degradación del AM. La Figura A6b muestra que la luz es un factor importante también, ya que sin ella la degradación es mucho menos marcada. En la Figura A6c, en ausencia del fotocatalizador, se puede observar una degradación mayor que en las anteriores gráficas, hecho que se atribuye a la cantidad de H_2O_2 empleada en la degradación. Sin embargo, el contaminante sigue estando muy presente. Por todo ello, queda demostrado que cada componente que interviene en la reacción de degradación es completamente necesario para producir una eliminación del contaminante completa y eficaz.

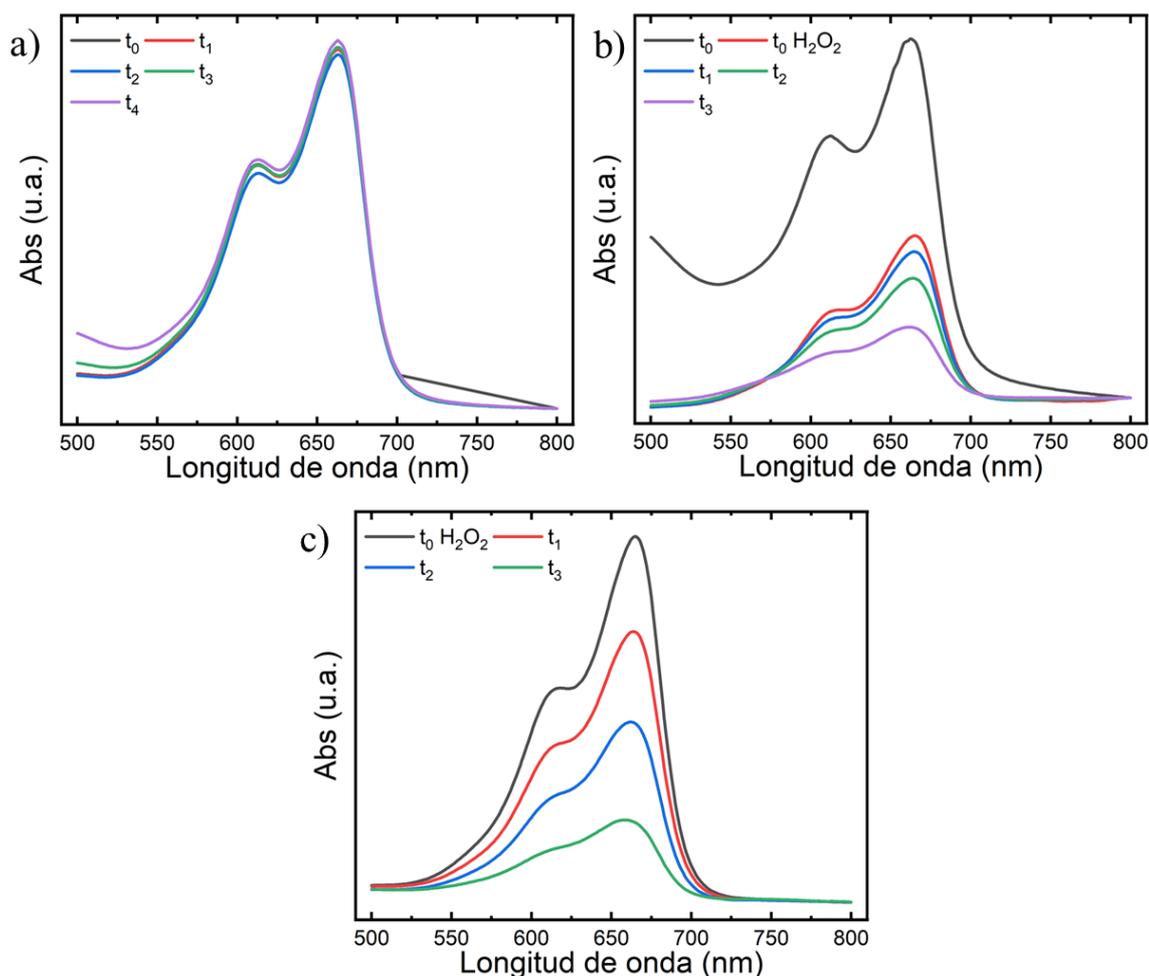


Figura A6. Experimentos adicionales: (a) sin H_2O_2 , (b) sin luz UV, (c) sin catalizador.

Dado que en la Figura A6 quedó demostrado que la adición de H_2O_2 era clave para iniciar la degradación del AM, se realizó un estudio sobre la influencia de la concentración del oxidante en la evolución de la degradación del contaminante. De este modo, se probó a reducir la cantidad empleada durante todo este trabajo (7.5 mL) a concentraciones menores, en particular 5 mL y 2.5 mL, manteniendo el resto de parámetros iguales y empleando la muestra B1 como fotocatalizador. Los resultados están reflejados en la Figura A7. Como se puede observar, reducir la cantidad de oxidante condujo a una cinética de reacción más lenta. Al pasar de 7.5 mL a 5 mL, se comprueba que es necesario alargar el proceso de degradación hasta los 90 minutos para conseguir una reducción similar de la concentración inicial. Al reducir la cantidad de H_2O_2 a 2.5 mL se puede observar que el proceso se ve significativamente ralentizado, necesitando 150 minutos para conseguir una degradación similar. De este modo queda probado la cantidad de H_2O_2 añadida es un factor determinante en el control de la velocidad de degradación del azul de metileno.

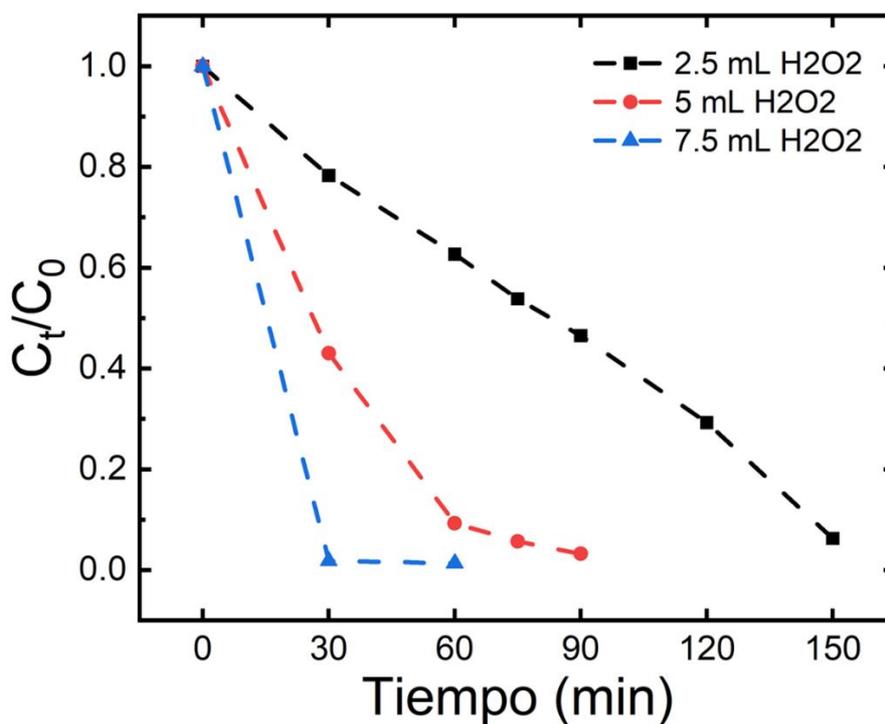


Figura A7. Influencia de la concentración de H_2O_2 en la velocidad de degradación del azul de metileno.

Anexo V: Obtención de las constantes cinéticas de reacción

Teniendo en cuenta el proceso de degradación del AM descrito en este trabajo, su seguimiento desde el punto de vista de la cinética es ciertamente complejo al tratarse de una reacción de segundo orden. Atendiendo a los reactivos de esta reacción, que en este caso son el azul de metileno, el radical hidroxilo que se genera del agua oxigenada y la hematita (en base a lo detallado en el Apartado 1.3), el radical hidroxilo se encuentra en exceso y, por lo tanto, la concentración de este se puede considerar constante. De este modo, la concentración de azul de metileno es la que se sigue a lo largo de la reacción de degradación, permitiendo el estudio de este proceso como si fuera una reacción de pseudo-primer orden. A continuación, se muestran las ecuaciones y las consiguientes simplificaciones realizadas para calcular las constantes cinéticas expuestas en la Figura 14.



$$\frac{d[AM]}{dt} = -k[AM][\bullet OH] \text{ [Eq. A2]}$$

$$\frac{1}{[\bullet OH]_0 - [AM]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt \text{ [Eq. A3]}$$

Dado que $[\bullet OH]_0 \gg [AM]_0$ se puede hacer la siguiente aproximación $[\bullet OH]_0 \approx [\bullet OH]$ quedando la siguiente ecuación simplificada:

$$[AM] = [AM]_0 e^{-[\bullet OH]kt} \text{ [Eq. A4]}$$

$$\ln \left(\frac{[AM]}{[AM]_0} \right) = -k't \text{ [Eq. A5]}$$

De este modo, k' es la constante de reacción obtenida en este trabajo como resultado de la degradación del AM. Cabe destacar que para obtener los valores de concentración del AM a partir de la degradación mediante UV-Vis, se asumió que, en nuestras condiciones experimentales se cumplía la ley de Beer-Lambert. Adicionalmente, los valores de absorción extraídos de las gráficas de degradación fueron referenciados a su valor de fondo tomados de las gráficas sin normalizar. Así, el valor de concentración real se obtuvo al sustraer a la intensidad del pico a 664 nm (el máximo de absorción del AM) el valor de intensidad de fondo, tomado como la intensidad a 700 nm (punto final del análisis de UV-Vis). Esto queda expuesto en la Eq. A6 como,

$$[AM] = Int_{AM} = Int_{@664 \text{ nm}} - Int_{@700 \text{ nm}}$$

donde Int_i se refiere al valor de intensidad extraído de la correspondiente curva de degradación del AM.