



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

**MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL**  
**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**  
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS Y FIJACIÓN DE PELÍCULAS  
DE DIÓXIDO DE TITANIO**

Autor: D. MARÍA EUGENIA TAPIA MARTÍN

Tutor: D. PEDRO GARCÍA ENCIA

Valladolid, SEPTIEMBRE, 2018





Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

**MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL**  
**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**  
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS Y FIJACIÓN DE PELÍCULAS  
DE DIÓXIDO DE TITANIO**

Autor: D. MARÍA EUGENIA TAPIA MARTÍN

Tutor: D. PEDRO GARCÍA ENCIA

Valladolid, SEPTIEMBRE, 2018



## **RESUMEN**

Debido al uso de químicos en nuestra vida cotidiana estos terminan en las aguas residuales. Las nuevas técnicas de detección muestran la incapacidad de los procesos convencionales de retirar estos químicos del agua y por tanto estos se encuentran en las aguas superficiales: ríos, lagos, mares, ... Esta es una problemática muy estudiada hoy en día y se están buscando alternativas de tratamiento, a estos se les denomina tratamientos terciarios o de afino. Existe una gran variedad de contaminantes y con ellos una gran variedad de nuevos tratamientos, uno de estos es la fotocatalisis heterogénea. Este trabajo se basa en la síntesis de un catalizador de  $\text{TiO}_2$  para el tratamiento de afino por medio de fotocatalisis. Se trata de depositar el  $\text{TiO}_2$  evitando así los problemas de sedimentación de este y evitan la posible contaminación con el catalizador.

Los resultados obtenidos en cuanto a las variaciones en la técnica del sol-gel son válidos y el tratamiento del vidrio mejora la adherencia posibilitando así la deposición del sol-gel. Además, se diseñó un fotorreactor para futuros estudios.

## **ABSTRACT**

Due to the use of chemicals in our daily lives these end the wastewater. The new detecting techniques show the inability of conventional processes for the recovery of these chemicals from the water and therefore these are found in surface waters: rivers, lakes, seas, ... This problem is under study so new treatment alternatives are been investigating, which are called tertiary or refining treatments. There is a wide variety of contaminants that is why there is a great variety of new treatments, one of them is the photocatalysis. This work is based on the synthesis of a catalyst ( $\text{TiO}_2$ ) to improvement of the photocatalysis. This solves the problem of sedimentation, so it is avoiding the possible contamination with the catalyst.

The results obtained about the variations in the sol-gel technique are valid and the treatment of the glass improves the adherence thus enabling the deposition of the sol-gel. In addition, a photoreactor was designed for future studies.



A Pedro García Encima, mi tutor, por dejarme formar parte de este proyecto y por su dirección en este trabajo.

A Ángela por sus consejos y anotaciones constantes.

A Juan y Sandra por ser unos compañeros inmejorables y apoyarme a cada instante.

A mi familia por enseñarme a ser fuerte y constante.





# ÍNDICE

## RESUMEN

Índice de figuras .....	2
índice de tablas .....	3
1. Introducción .....	5
1.1 El agua un recurso muy preciado y escaso .....	5
1.2 La calidad de agua: nuevas tecnicas de análisis .....	7
1.3 Alternativas de tratamiento.....	9
1.4 Procesos de oxidación avanza.....	10
1.4.1 Fotocatálisis .....	11
1.4.2 Fotocatalizador: dióxido de titanio .....	12
2. Objetivos .....	15
3. Material y métodos .....	17
3.1 Reactivos. ....	17
3.2 Preparación del TiO <sub>2</sub> . ....	17
3.3 Soporte de TiO <sub>2</sub> . ....	18
3.4 Deposición del sol-gel sobre el soporte de vidrio.....	18
3.5 Pruebas analíticas. ....	18
4. Fotorreactor.....	20
5. Resultados y discusión.....	22
5.1 Optimización del método del sol-gel.....	22
5.2 Soporte del sol-gel.....	23
5.3 Dopaje del sol-gel.....	23
5.4 Comparativa de las muestras. ....	23
6. Conclusiones .....	28
7. Bibliografía .....	30
Anexo .....	33
Anexo I. Pruebas del sol-gel .....	34

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de agua por sector en Europa. Adaptado a partir de datos de la Agencia Europea de Medio Ambiente. ....	5
Figura 2. Mapa Europeo del estado de las cuencas fluviales.....	6
Figura 3. Fuentes de agua en Europa.....	7
Figura 4. Esquema del ciclo del agua. ....	9
Figura 5. Comparativa de los porcentajes de eliminación entre tratamiento convencional y terciario.....	9
Figura 6. Diagrama esquemático de la fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> .....	12
Figura 7. Esquema de síntesis de sol-gel de TiO <sub>2</sub> .....	17
Figura 8. Agitadores: balanceo (a) y vortex (b).....	18
Figura 9. Microscopio electrónico de barrido.....	19
Figura 10. Modelo A.....	20
Figura 11. Modelo B.....	20
Figura 12. Modelo C.....	21
Figura 13. Montaje fotorreactor a escala de laboratorio.....	21
Figura 14. Difractogramas muestra 18 a la izquierda y muestra a la derecha.....	23
Figura 15. Comparativa de ambos difractogramas.....	24
Figura 16. Imágenes SEM x100 muestra 18 a la izquierda y muestra 18 sin añadir agua a la derecha.....	24
Figura 17. Imágenes SEM aumentadas: muestra 18 a la izquierda y muestra 18 sin añadir agua a la derecha.....	25
Figura 18. Imágenes de SEM de la muestra dopada.....	25
Figura 19. Muestra dopada aumentadas.....	26

## ÍNDICE DE TABLAS

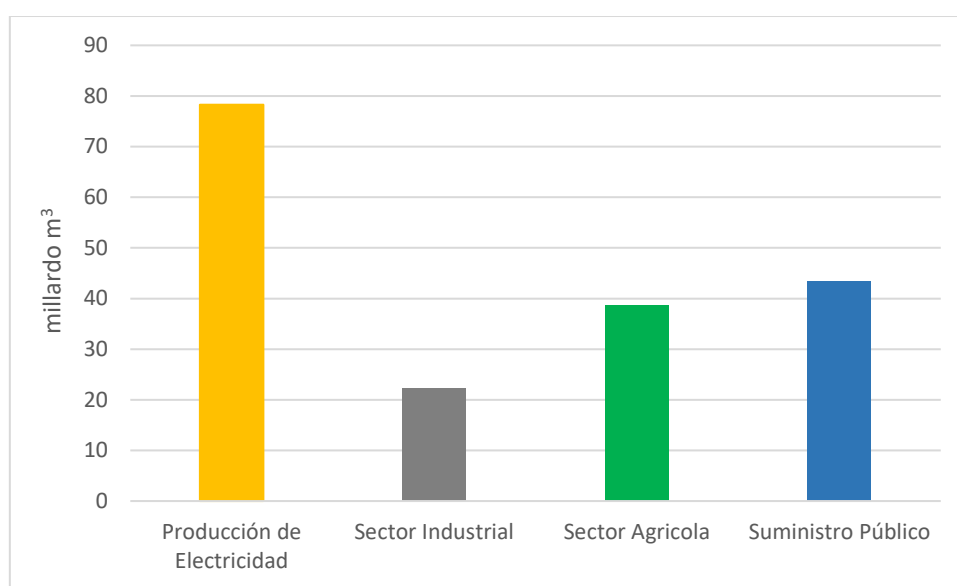
Tabla 1. Contaminantes emergentes clasificados por familias. ....	8
Tabla 2. Rendimientos de eliminación en función de tratamiento. ....	10
Tabla 3. Procesos de oxidación avanzada. ....	11
Tabla 4. Pruebas iniciales. ....	17
Tabla 5. Recetas que gelifican. ....	22



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 EL AGUA UN RECURSO MUY PRECIADO Y ESCASO

El agua es uno de los recursos más utilizados en nuestra vida cotidiana para desempeñar una gran variedad de actividades tanto industriales como domésticas. En la Figura 1 podemos observar que en Europa en el 2014 la producción energética fue el sector que mayor cantidad de agua consumió. Mientras que el sector que menos consumió fue el industrial, consumiendo un 20% menos. Para el suministro público se destinó entorno a un 24% de todo el agua consumido. La agricultura a nivel europeo representa un porcentaje bajo aunque en España representa el 67% del consumo.



*Figura 1. Consumo de agua por sector en Europa. Adaptado a partir de datos de la Agencia Europea de Medio Ambiente.*

La Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) estima que se consumieron unos 182 millardo m<sup>3</sup> en Europa durante 2014. Esto supone necesariamente un gran cantidad de agua, principalmente agua dulce, a nuestra disposición. Este agua puede provenir de diferentes fuentes (Collins, Kristensen and Thyssen, 2009):

- Reservorios: embalse, lagos, ...
- Transferencia entre cuencas
- Recargas de agua a fuentes subterráneas agotadas
- Desalinización

Tanto la transferencia de agua como las recargas a fuentes subterráneas buscan conservar la mayor cantidad de agua dulce posible, ya que es el adecuado para nuestro consumo. En cambio la desalinización lo que busca es convertir el agua salada en agua dulce de nuevo. Debido a la gran cantidad de agua que se utiliza las cuencas fluviales se han visto afectadas. La Figura 2 (EEA, 2012) muestra el porcentaje de masas de masas que tienen un estatus ecológico menor de bueno.

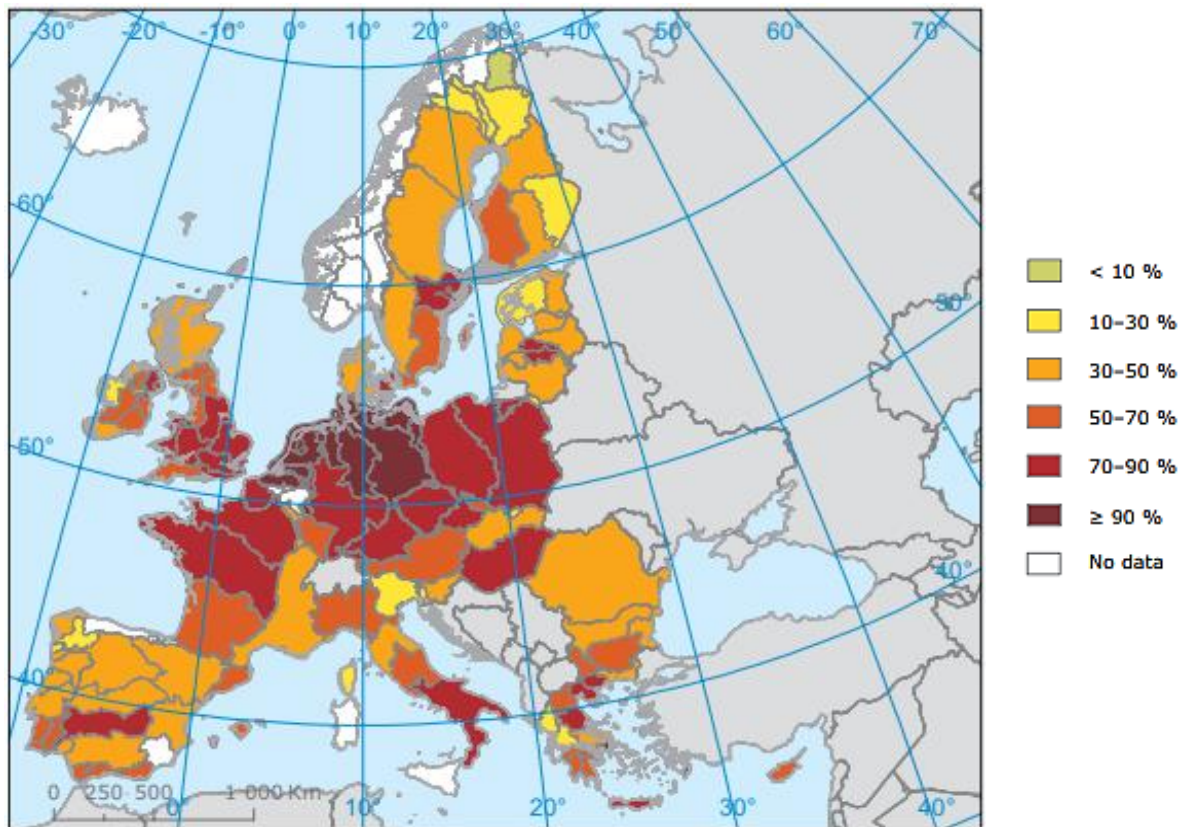


Figura 2. Mapa Europeo del estado de las cuencas fluviales.

La mayor parte de las regiones estudiadas tienen entre un 30 % y un 90 % de sus fuentes de agua en niveles bajos lo que implica tiene baja disposición a agua y que esta se consume rápidamente. Esto nos lleva a reutilizar el agua, para lo que es necesario su depuración y acondicionamiento. Esta práctica de renovación de agua está muy implantada en nuestra sociedad. La captación de agua en Europa en 2016 se expone en la Figura 3 (*Map: Water resources in Europe — European Environment Agency, 2016*), la mayoría de los recursos hídricos proceden de fuentes renovables, exceptuando el caso de Bélgica que capta una mayor cantidad de agua. También es importante destacar el caso de Islandia en el cual prácticamente todo el agua que consumen es reutilizada.

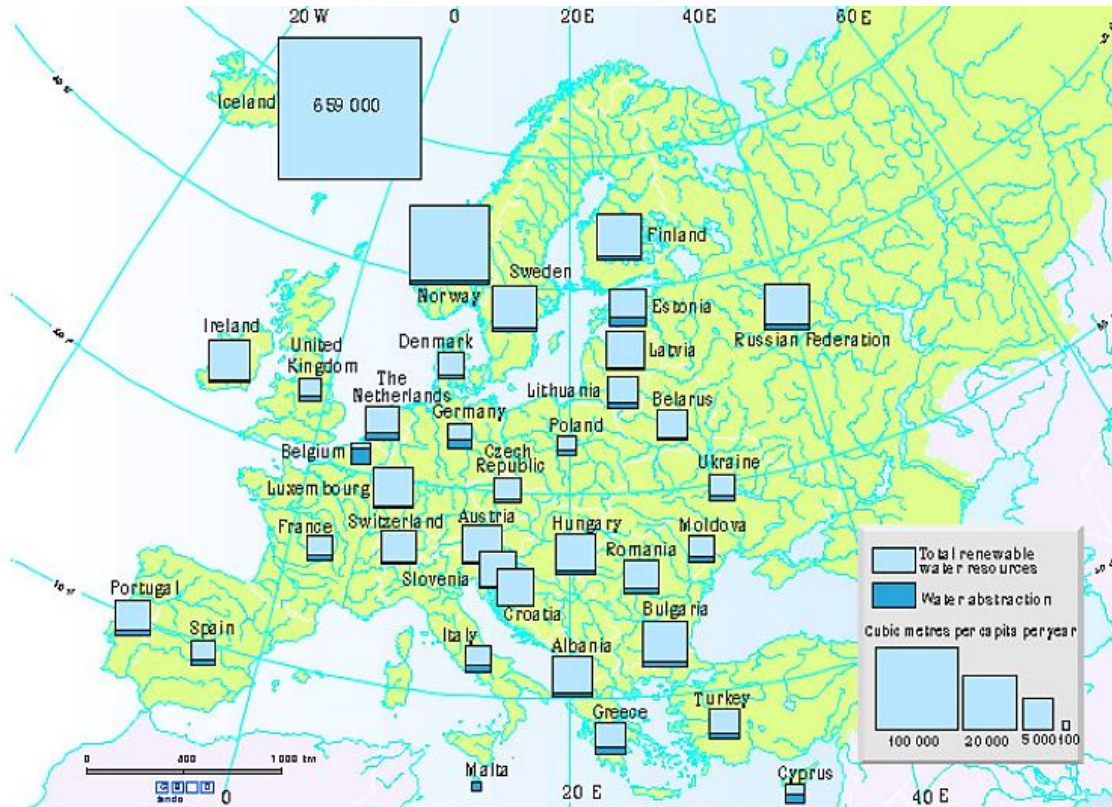


Figura 3. Fuentes de agua en Europa

## 1.2 LA CALIDAD DE AGUA: NUEVAS TECNICAS DE ANÁLISIS

La necesidad de reutilización de este agua ha llevado a un mayor endurecimiento en la normativa asociada la calidad del agua, lo que obliga a un mayor estudio de esta. Las nuevas técnicas de detección permiten conocer la presencia de sustancia a muy baja concentración. Gracias a estas técnicas se conoce la presencia de gran variedad de contaminantes en el agua que no se eliminan, o lo hacen sólo parcialmente, en el tratamiento de aguas residuales. Estos contaminantes son denominados contaminantes emergentes y abarcan un gran número de compuestos de naturalezas y aplicaciones muy diversas. Debido a la gran variedad de estos compuestos se les engloba en familias que hacen referencia a su procedencia, tratando así de facilitar su estudio. La Tabla 1 recoge las diferentes familias con algunos ejemplos (Farré *et al.*, 2008; Janet *et al.*, 2012; Marín Galvín, 2017).

Tabla 1. Contaminantes emergentes clasificados por familias.

FAMILIA	EJEMPLOS
Pesticidas o plaguicidas	DDT, heptacloro, atrazina, paratión
Fármacos y metabolitos	Acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, diazepam, bezafibrato
Drogas de abuso	Anfetamina, cocaína, tetrahidrocannabinol
Hormonas esteroideas	Dietilestilbestreol, estradiol, estriol, estrona
Compuestos 'Estilo de vida'	Cafeína, nicotina
Cuidado personal	Benzofenona, N,N-dietiltoluidina, triclosán, metilbencilideno
Surfactantes y sus metabolitos	Alquilfenol etoxilados, alquilfenoles, alquilfenol carboxiladis
Productos de tratamiento de aguas	Trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (AHA), yodo ácidos
Aditivos industriales y subproductos	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de la gasolina	Éteres dialquilo, metil-t-butiléter
Retardantes de llama	C10-C13 cloroalcanos, hexabromociclododecano, difeniléteres polibromados, tetrabromo bisfenol-A
Aditivos alimentarios	Citrato de trietilo, hidroxianisolbutilado (BHA), hidroxitoluenobutilado (BHT)
Nanomateriales	Fullerenos
Microplásticos	Polietileno, polipropileno, poliestireno expandido

El uso de todos estos de manera habitual en la industria, hospitales, ganaderías, agricultura y en los hogares los lleva hasta las depuradoras. El agua residual es tratado en las plantas de tratamiento aunque los tratamientos convencionales no son capaces de eliminarlos, por ello se les denomina persistentes. Dicho contaminantes se van acumulando en las aguas superficiales: ríos, lagos o mares (Figura 4). Así se introducen los contaminantes en el medio ambiente lo que genera problemas de ecotoxicidad (Petrie, Barden and Kasprzyk-Hordern, 2014).



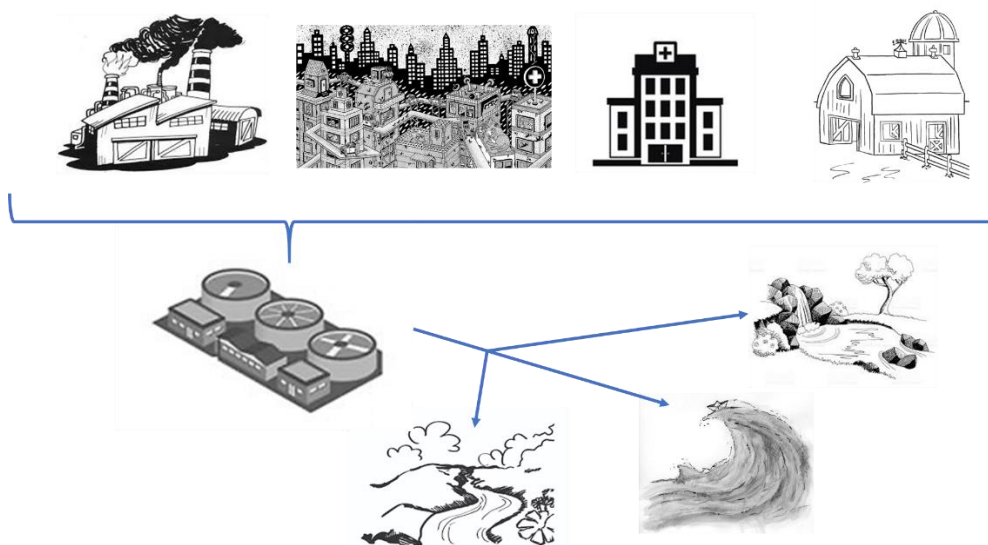


Figura 4. Esquema del ciclo del agua.

### 1.3 ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO

Los contaminantes emergentes pueden ser eliminados en los tratamientos convencionales aunque las eliminaciones son parciales de ahí la necesidad de tratamientos terciario o de afino. También es importante destacar que tras los procesos de depuración los contaminantes emergentes pueden aumentar debido a que son producto de la eliminación de otros contaminantes o a la combinación de algunos contaminantes con los productos usados para el tratamiento de aguas interacciona con estos. Esto se puede observar en la Figura 5 (Sui *et al.*, 2010).

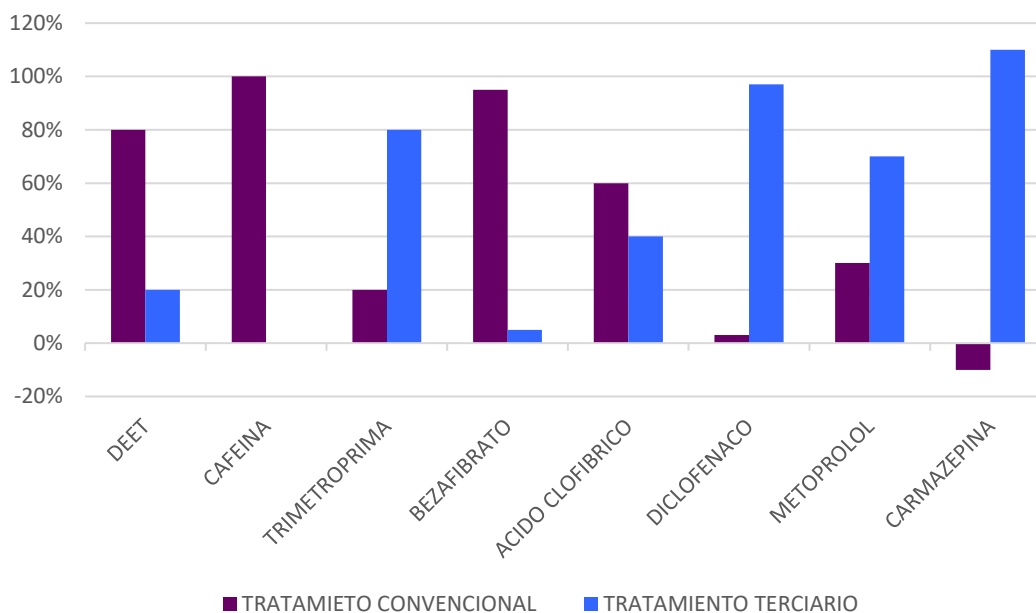


Figura 5. Comparativa de los porcentajes de eliminación entre tratamiento convencional y terciario.

Existen una gran variedad de tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes (Luo *et al.*, 2014):

- Coagulación-floculación: Se utilizan para eliminar materia particulada, coloides o incluso sustancias disueltas.
- Adsorción por carbono activo: es usada principalmente para eliminar olor y sabor en la comida y las bebidas aunque también se es usada para el afino de efluentes secundarios. Esta técnica puede tener dos variantes carbón activado en polvo o carbón activado granular.
- Ozonización y procesos de oxidación avanzada: estas son unas técnicas de tratamiento basadas en los procesos de reducción-oxidación. Estos tratamientos no son selectivos y sus tasas de eliminación son muy prometedoras. Algunos de estos tratamientos son la ozonización, la ozonización junto con peróxido de hidrógeno, luz ultravioleta, luz ultravioleta junto con fotocatalizadores o Fenton con luz ULTRAVIOLETA.
- Procesos de membrana: los procesos de filtración retienen una gran variedad de contaminantes en función de sus tamaños. Estas filtraciones se pueden agrupar en función de su permeabilidad: ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa.
- Biorreactores de membrana (MBR): estos combinan procesos de tratamiento biológico y membranas de filtración.
- Tratamiento de crecimiento adjunto: esta es una técnica prometedora que se basa en el crecimiento en matrices inertes que se puedan fijar o inmovilizar.

Estos tratamientos tiene diferentes tasas de eliminación (Tabla 2) y estas son específicas a los contaminantes ((Luo *et al.*, 2014), por ello es importante saber las características del agua a tratar y así poder escoger los tratamientos de afino más adecuados.

Tabla 2. Rendimientos de eliminación en función de tratamiento.

TRATAMIENTO		% ELIMINACIÓN
Coagulación-Floculación		83.4%
Carbón Activado		~100%
Ozonización		> 99%
Membranas	Ultrafiltración	80%
	Nanofiltración	99%
	Osmosis inversa	> 99%
MBR		~100%
Tratamiento de crecimiento		~100%

#### 1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZA

El vertido constante y la falta de tratamientos para eliminar los microcontaminantes por completo los hacen una gran amenaza debido a los efectos tóxicos que conllevan en los medios acuáticos y en el medio ambiente. Una de las alternativas más prometedoras para la eliminación de los compuestos orgánicos disueltos, son los procesos de oxidación avanzada. Estos permiten la depuración total de las aguas residuales mediante un método que elimina los contaminantes destruyéndolos. Glaze (1987) describió estos procesos por primera vez como el conjunto de tratamientos de contaminantes en base acuosa basados en la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) y llevados a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales. Los radicales hidroxilo son especies muy reactivas, estos convierten la mayoría de las moléculas orgánicas en compuestos biodegradables convirtiéndolos finalmente en CO<sub>2</sub>, agua y otros iones inorgánicos inocuos. Estos radicales son muy inestables por ello deben ser generados en el momento que se desea realizar el tratamiento (Chong *et al.*, 2010; Malato *et al.*, 2016).

Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en fotoquímicos y no fotoquímicos esta clasificación se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Procesos de oxidación avanzada.

<b>FOTOQUÍMICOS</b>	<b>NO FOTOQUÍMICOS</b>
Fotólisis con radiación ultravioleta	Ozonización en medio alcalino
Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta	Ozonización con peróxido de hidrógeno
Ozono y radiación ultravioleta	Ozonización catalítica
Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta	Procesos Fenton y relacionados
Foto-Fenton y relacionados	Oxidación electroquímica/electrocatalítica
Fotocatálisis heterogénea	Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
	Ultrasonidos

### 1.4.1 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis empleando un catalizador se muestra como una prometedora opción. El mecanismo de fotocatalisis junto con dióxido de titanio se esquematiza en la Figura 6 (Ahmed *et al.*, 2011). El proceso de fotocatalisis se inicia tras la irradiación del semiconductor (catalizador) con una energía igual o superior a la de su banda prohibida y el fotón alcanza su superficie. La excitación y promoción del electrón a la banda de conducción generan un hueco positivo en la banda de valencia que inicia una serie de reacciones red-ox al mismo tiempo en la molécula de TiO<sub>2</sub>. Las especiesceptoras (O<sub>2</sub>) dando lugar a radicales libre: superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) e hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Ambas especies y los huecos generados tiene capacidad oxidante y por tanto capacidad de degradar microcontaminantes.

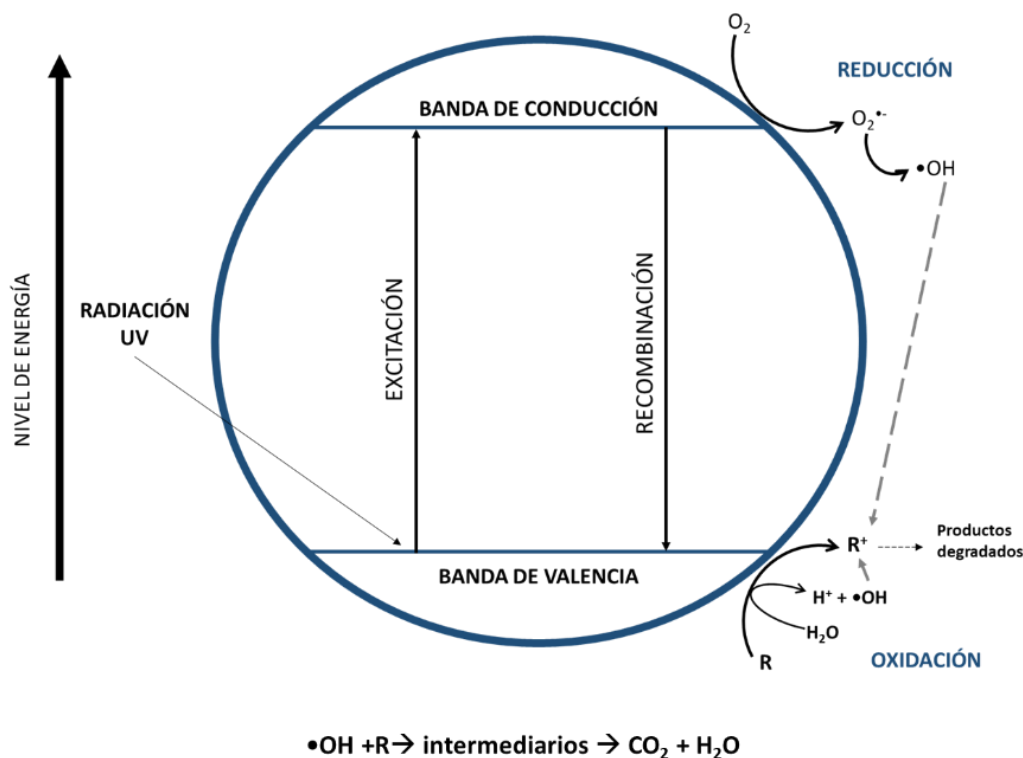


Figura 6. Diagrama esquemático de la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>.

#### 1.4.2 FOTOCATALIZADOR: DIOXIDO DE TITANIO

Los fotocatalizadores más estudiados son los semiconductores de iones metálicos. Aunque el estudiado en mayor medida es el TiO<sub>2</sub>, esto es debido a que es económico, fácil de obtener, no tóxico y resistente a la fotocorrosión. El dióxido de titanio presenta tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Rutilo y anatasa son las únicas con propiedades fotocatalíticas de ahí que sean las más usadas. La anatasa es la más activa en cuanto a propiedades fotocatalíticas.

El uso de este fotocatalizador es complejo ya que se sintetiza en nanopartículas y estas son muy difíciles de retirar del agua lo que genera problemas de operación. Por ello, este se intenta depositar o fijar y así facilitar las etapas de separación y recuperación (El Madani *et al.*, 2015). Se utilizan diferentes soportes para la fijación del TiO<sub>2</sub> siendo algunos de ellos vidrio, carbón activado, óxido de silicio, celulosa o arcillas naturales.

El método del sol-gel es una buena opción para la fijación de TiO<sub>2</sub>, este método obtiene compuesto de elevada pureza lo que es una gran ventaja. El sol-gel puede obtenerse mediante dos rutas:

- **Ruta coloidal:** se basa en la mezcla de iones alcalinos o alcalinotérreos con partículas coloidales aisladas generan una dispersión en un medio líquido. La desestabilización provoca la formación de un gel que es secado lentamente y se sinteriza entre los 1000 y los 14000 °C formando estructuras vídriosas.

- Ruta de los alcóxidos: esta técnica somete a los precursores a hidrólisis y poli-condensación. Estos precursores pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Estos se disuelven y tras la adición de agua comienza la hidrólisis, seguida de una condensación que forma cadenas poliméricas. Tras esta formación se evaporan los solventes y finalmente se sinteriza entre los 400 y los 1000 °C.

Este trabajo se desarrolla por el método del sol-gel por la vía de los alcóxidos, esta vía se basa en una hidrólisis y posterior condensación. La reacción comienza cuando una molécula de agua interacciona con el precursor (alcóxido) reemplazando el ligando (un grupo alquilo) por un grupo hidroxilo. Mediante reacciones de condensación las moléculas parcialmente hidrolizadas se unen formando cadenas. El tipo de alcóxido, el pH, la relación agua/alcóxido y el tipo de catalizador son fundamentales ya que afectan a los procesos de polimerización.

El recubrimiento de este sol-gel se realiza de varias formas: por inmersión, por pulverización, por centrifugación o deposición electroforética. Todas ellas tienen unas características concretas que buscan la creación de películas finas de TiO<sub>2</sub>.

El secado y sinterización son muy importantes ya que gracias a estos los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> pasan de estar en forma amorfa a anatasa, que como se comentó anteriormente es la más activa en cuanto a propiedades fotocatalíticas se refiere.

Otra ventaja del método del sol-gel es que permite dopar lo para mejorar sus propiedades fotocatalíticas.



## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster es la creación de películas finas de TiO<sub>2</sub> sobre láminas de vidrio. Este objetivo se subdivide en varios objetivos específicos:

- Estudio y optimización de la síntesis de sol-gel de TiO<sub>2</sub> mediante la ruta de los alcóxidos.
- Análisis comparativo de los tratamientos de las placas de vidrio para aumentar la adherencia del sol-gel a las mismas.
- Estudiar el dopaje del fotocatalizador mediante metales de transición no siendo organometales.
- Diseño de un fotorreactor a escala de laboratorio para el estudio de la degradación de contaminantes emergentes.

Para el cumplimiento de estos objetivos se diseñó un plan de trabajo, basado en una búsqueda bibliográfica sobre la síntesis de sol-gel de TiO<sub>2</sub>. Seguido de un estudio de las matrices y sus tratamientos. Observando los resultados obtenidos se diseñó una estrategia para el dopaje de las muestras.





### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

#### 3.1 REACTIVOS.

Para la realización del sol-gel en este trabajo se escogió el isopropóxido de titanio (TTIP, 99.99%; Sigma Aldrich) como fuente de titanio. Los disolventes utilizados fueron el 2-propano (iPrOH, 99.8%, PanReac), el ácido acético glacial (AcOH, 99%, Cofarcas) y metanol (MetOH, 99.9%, PanReac). Todos ellos propician las reacciones de hidrólisis y condensación con la consecuente formación del sol-gel.

#### 3.2 PREPARACIÓN DEL TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> se preparó por el método del sol-gel como se comentó anteriormente. La preparación de este se realizó en campana para evitar la exposición a vapores y siguiendo una rutina específica que se puede ver en la Figura 7. Esquema de síntesis de sol-gel de TiO<sub>2</sub>. Estudios anteriores (Boutlala *et al.*, 2016; Tahir *et al.*, 2017) muestran las proporciones del sol-gel. Gracias a estos se partió de dos recetas preliminares con y sin metanol (Tabla 4).

Tabla 4. Pruebas iniciales.

RECETA 1	RECETA 2
2 mL TTIP	2 mL TTIP
0,7 mL Isopropanol	0,7 mL Isopropanol
2,2 mL Ácido Acético	2,2 mL Ácido Acético
5,2 mL Metanol	

Una vez determinada la necesidad del metanol se ajustó la receta hasta alcanzar los valores adecuados además se tuvieron en cuenta otros parámetros como la temperatura (Gokdemir *et al.*, 2013) o la velocidad de la agitación.

Para el dopaje se añadió a la mezcla homogénea sulfato de Níquel (II) (NiSO<sub>4</sub>). El níquel al ser un metal de transición es una buena opción como dopante aunque al no ser un compuesto organometálico la adición a esta mezcla es complicada.



Figura 7. Esquema de síntesis de sol-gel de TiO<sub>2</sub>

### 3.3 SOPORTE DE TiO<sub>2</sub>.

Como soporte para la deposición del sol-gel se utilizaron porta objetos de vidrio de 76 mm x 26 mm. Estos fueron tratados de manera física y química para favorecer la adherencia. Para el tratamiento químico se utilizó una solución piraña (Ácido sulfúrico: Peróxido de hidrógeno, 3:1)

### 3.4 DEPOSICIÓN DEL SOL-GEL SOBRE EL SOPORTE DE VIDRIO.

La deposición del sol-gel se realizó mediante la técnica de inmersión, aunque debido a la falta de un brazo robótico la velocidad de extracción la película obtenida no es homogénea. Para tratar de generar películas finas y homogéneas se introdujo un porta en un falcon de 50 mL y bañó la superficie en un agitador recíproco lineal (Labnet) (Figura 8 a) a velocidad mínima durante 2 min. El exceso de sol-gel tras la impregnación en el baño se retiró tras unos segundos a 100 rpm en un agitador vortex ZX3 (VELP SCIENTIFICA) (Figura 8 b). Este proceso se repitió, tras el secado, para cada impregnación.

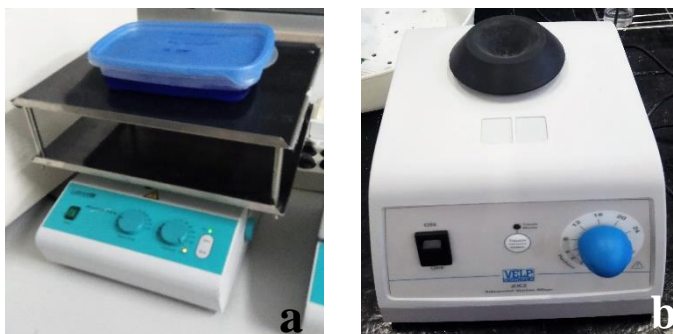


Figura 8. Agitadores: balanceo (a) y vortex (b)

### 3.5 PRUEBAS ANALÍTICAS.

Para comprobar la pureza del sol-gel y confirmar la presencia de anatasa (la conformación deseada), se realizaron pruebas de control como difracción de rayos X y observación en un microscopio electrónico de barrido (SEM de sus iniciales en inglés).

#### 3.5.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica de análisis que no destruye la muestra obteniendo la estructura cristalina del compuesto. La técnica se basa en incidir un haz de rayos-X sobre un monocristal. Debido a que los átomos están dispuestos en tres dimensiones en el espacio los

rayos-x chocan y son remitidos. Gracias a un detector se mide la dirección de los rayos difractados y su intensidad. El equipo utilizado es el Agilent SuperNova, este equipo consta de:

- Micro fuentes de cobre y molibdeno
- Detector CCD Atlas

### 3.5.2 Microscopio electrónico de barrido.

La microscopia electrónica es esencial para la visualización de las películas finas de TiO<sub>2</sub> ya que tiene una gran resolución. Es necesario recubrir las muestras con un capa de oro para que el haz de electrones rebote y poder observar las estructuras. El equipo utilizado es el FlexSEM 1000, Hitachi (Figura 99).



*Figura 9. Microscopio electrónico de barrido.*

## 4. FOTORREACTOR

Se diseñaron tres modelos de fotorreactor (A, B y C) cada uno con sus particularidades:

- Modelo A: los portas se colocan de manera horizontal sobre la superficie del reactor (reposan en el suelo). Por tanto, la lampara necesaria debe ser a largada y estrecha para que la luz pueda incidir sobre toda la superficie de los portas de manera perpendicular. (Figura 10)

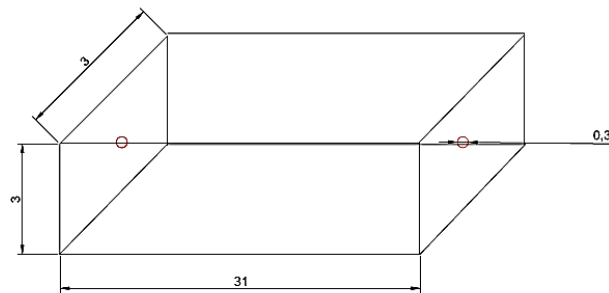


Figura 10. Modelo A

- Modelo B: Los portas reposan de forma vertical en la superficie del reactor, siendo necesaria en este caso la lampara debe ser corta y ancha. (Figura 11)

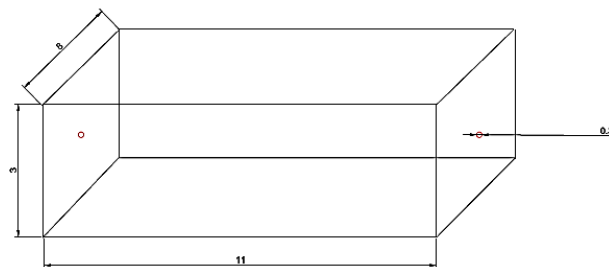


Figura 11. Modelo B.

- Modelo C: Los portas se colocan de forma perpendicular respecto a la base del reactor. Por ello la lampara se colocaría junto al reactor y no sobre él. (Figura 12)

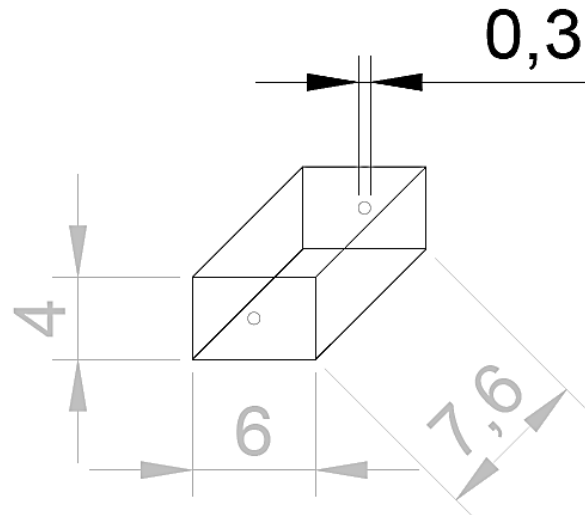


Figura 12. Modelo C.

El modelo final fue el A ya que con el tipo de lámpara y el tamaño de los portas es en más adecuado, en la Figura 13 se puede observar el montaje final.

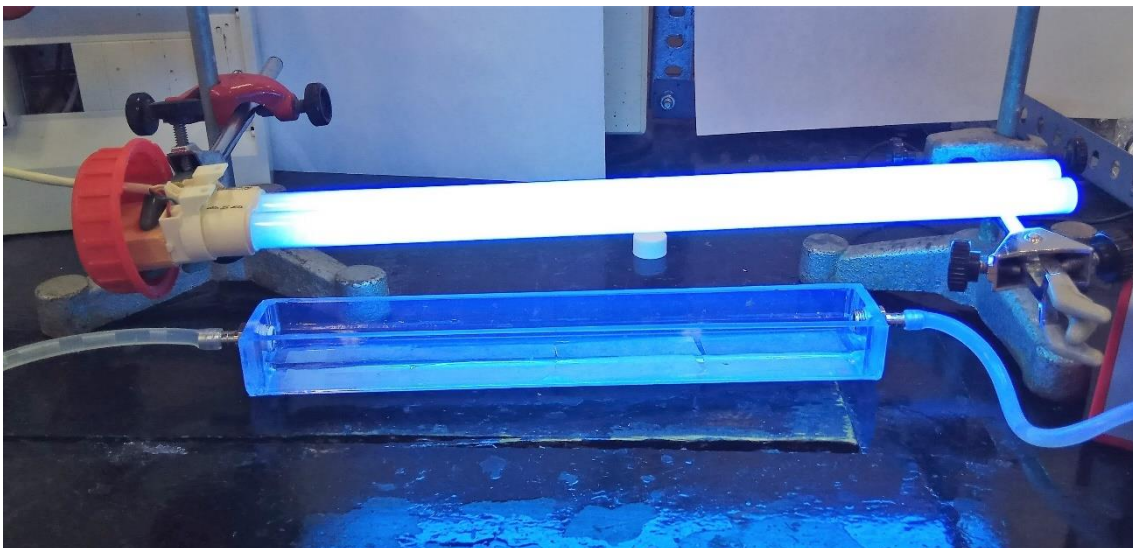


Figura 13. Montaje fotorreactor a escala de laboratorio

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DEL SOL-GEL.

Los parámetros que se variaron para la optimización del sol-gel fueron el tiempo de agitación, la temperatura, la agitación, la evaporación y la relación agua/alcóxido.

- El tiempo de agitación es importante ya que las diferentes adiciones siguen una secuencia de reacción.
- La temperatura se varió para ver los efectos que pudiera causar a la síntesis (Gokdemir *et al.*, 2013)
- Se observó que la agitación es un factor determinante ya que una agitación brusca rompía las cadenas poliméricas.
- Otro parámetro importante es la evaporación ya que los disolventes son muy volátiles y la elevada evaporación varía la concentración entre precursor y disolventes.
- La relación entre agua/alcóxido juega un papel importante ya que afecta a las relaciones de hidrólisis y condensación. Las concentraciones bajas de agua generan estructuras poliméricas lineales y las altas conducen a estructuras tridimensionales (polímeros muy entrecruzados) (Sakka and Kamiya, 1982).

Las diferentes pruebas se pueden ver en el anexo I, las recetas que resultaron más prometedoras se pueden ver en la Tabla 5. La diferencia entre estas dos son el tiempo de reposo de agitación. En la prueba 17 se añadió el agua tras una hora de agitación con el metanol, se mezclaron todos los compuestos durante cinco minutos y se dejó en reposo. Sin embargo la prueba 18 se dejó reposar durante 24 horas tras la adición de metanol y finalmente se añadieron 2,8 mL de agua y se mezcló durante 15 minutos.

Tabla 5. Recetas que gelifican.

<b>RECETA 17</b>	<b>RECETA 18</b>
2 mL TTIP	2 mL TTIP
0,7 mL Isopropanol	0,7 mL Isopropanol
2,2 mL Ácido Acético	2,2 mL Ácido Acético
5,2 mL Metanol	5,2 mL Metanol
2,8 mL Agua	2,8 mL Agua

Estas recetas se escogieron por cumplir ciertas características como el color o la viscosidad que se describen en la literatura (Tahir *et al.*, 2017). Además se observaron partículas en suspensión por dispersión de luz y la formación un gel.

## 5.2 SOPORTE DEL SOL-GEL.

Como soporte se plantearon dos alternativas portaobjetos de vidrio y filtros de borosilicato. Ambos soportes permitieron la impregnación del sol-gel, aunque en la etapa de maduración, debido a la alta temperatura (550 °C), los filtros pierden integridad debido a las tensiones generadas por TiO<sub>2</sub>. Por tanto, los portaobjetos son el soporte elegido para depositar la película de TiO<sub>2</sub>.

El vidrio sin ser tratado no es un soporte valido ya que la capa de sol-gel se desprendía tras la primera etapa de secado (15 minutos a 100°C). Esto llevo a tratar física y químicamente el vidrio. Se realizaron tratamientos físicos como rayar el vidrio o aumentar la rugosidad y tratamiento químico como someter el vidrio a una solución piraña. La solución piraña activa la superficie y el la que obtiene mejores resultados por ello es la elegida.

## 5.3 DOPAJE DEL SOL-GEL.

La pruebas de dopaje se realizo a partir de una relación 1:1 entre el Titanio y el Níquel. Esta proporción puede ser ajustada en función de las características que se quieran conceder al sol-gel y en función del metal que se quiera introducir en la mezcla. La mezcla final es equivalente a la receta 18 aunque en el agua esta disuelto el sulfato de níquel (II).

## 5.4 COMPARATIVA DE LAS MUESTRAS.

Se realizo una comparativa entre las muestras dopadas (20) y sin dopar (18) mediante difracción de rayos X y análisis microscópico mediante SEM.

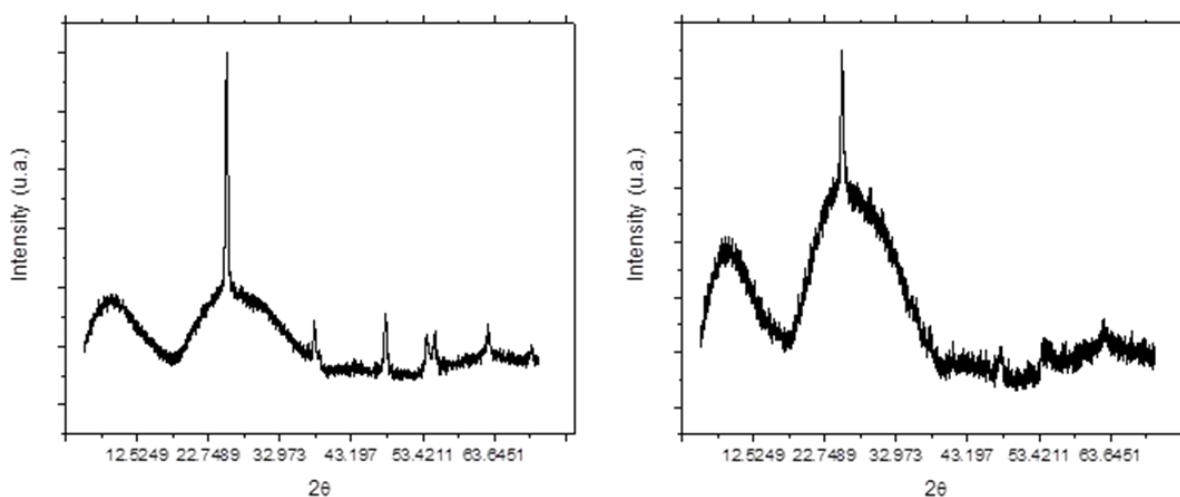


Figura 14. Difracto gramas muestra 18 a la izquierda y muestra a la derecha

La figura 14 muestra un pico en el ángulo  $2\theta$  de TiO<sub>2</sub> (Hosseini *et al.*, 2014) la comparativa de ambas en las misma gráfica se puede observar en la . Esta muestra un pico más claro en la muestra sin dopar (18) además la línea basal de la muestra dopada (20) muestra más ruido lo que indican mayor cantidad de formas amorfas del TiO<sub>2</sub>. Un posible solución para estas formas amorfas es una maduración más larga, es decir, más tiempo a 550°C o a una temperatura mayor.

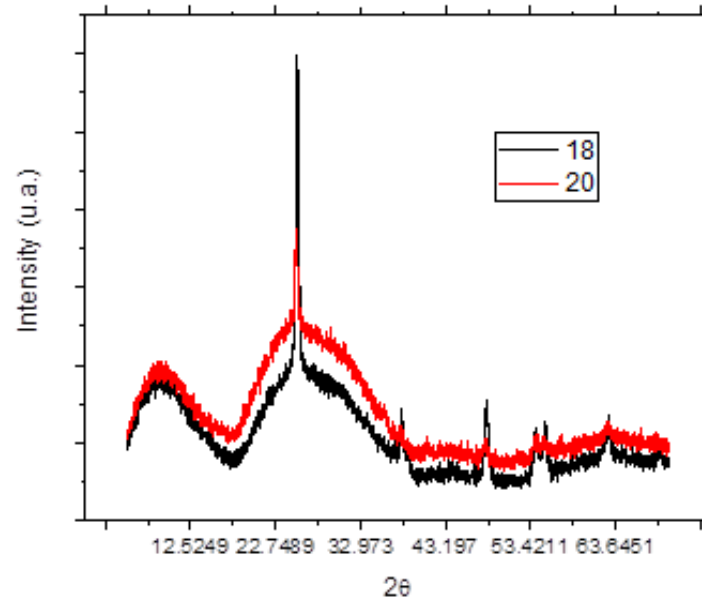


Figura 15. Comparativa de ambos difractogramas.

La comparativa de las imágenes obtenidas en SEM a 100 aumentos se pueden observar en la Figura 16. En la comparativa de estas imágenes se aprecian cristales más grandes en la muestra a la que se le añadió agua y en la que carece de agua se observan formaciones más pequeñas.

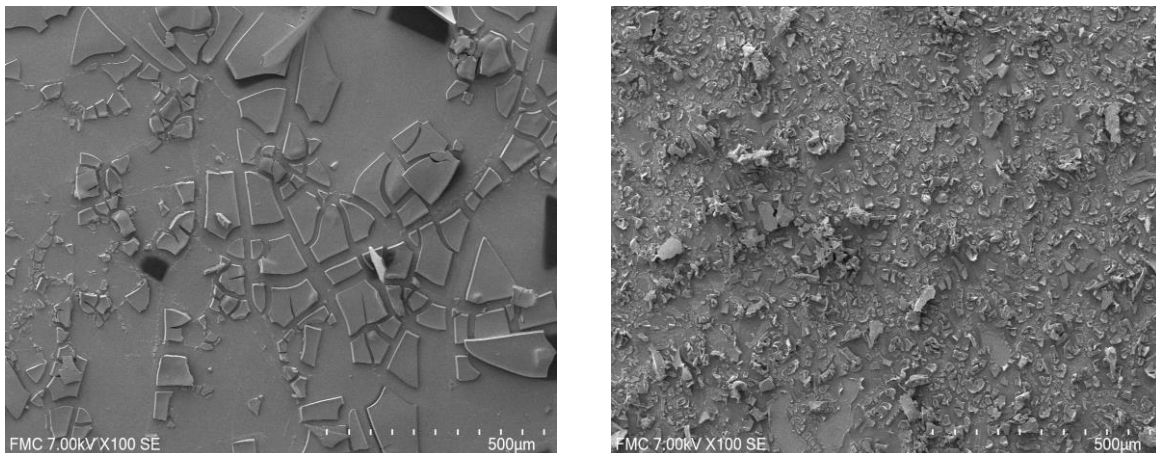


Figura 16. Imágenes SEM x100 muestra 18 a la izquierda y muestra 18 sin añadir agua a la derecha

Al observara a más aumentos (Figura 17) podemos ver que los cristales que se forman al añadir agua a la mezcla del sol-gel son más grandes. Esta apreciación se hace gracias a los aumentos que se necesitan para poder observarlos.



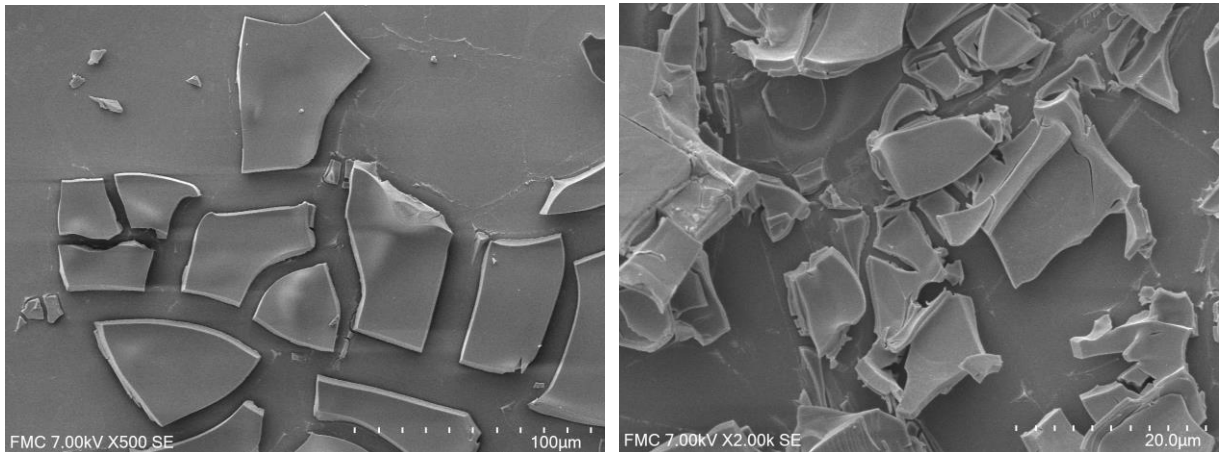


Figura 17. Imágenes SEM aumentadas: muestra 18 a la izquierda y muestra 18 sin añadir agua a la derecha

Al observar las muestras dopadas con níquel al SEM podemos ver una capa que recubre los cristales que podría ser TiO<sub>2</sub> p25 según bibliografía (Mani *et al.*, 2012; Yaparathne, Tripp and Amirbahman, 2018). Esto se puede observar en la Figura 18.

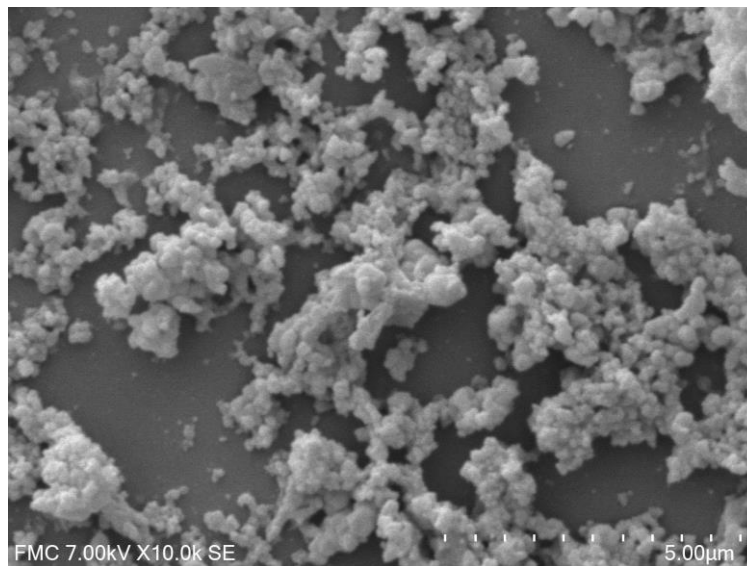
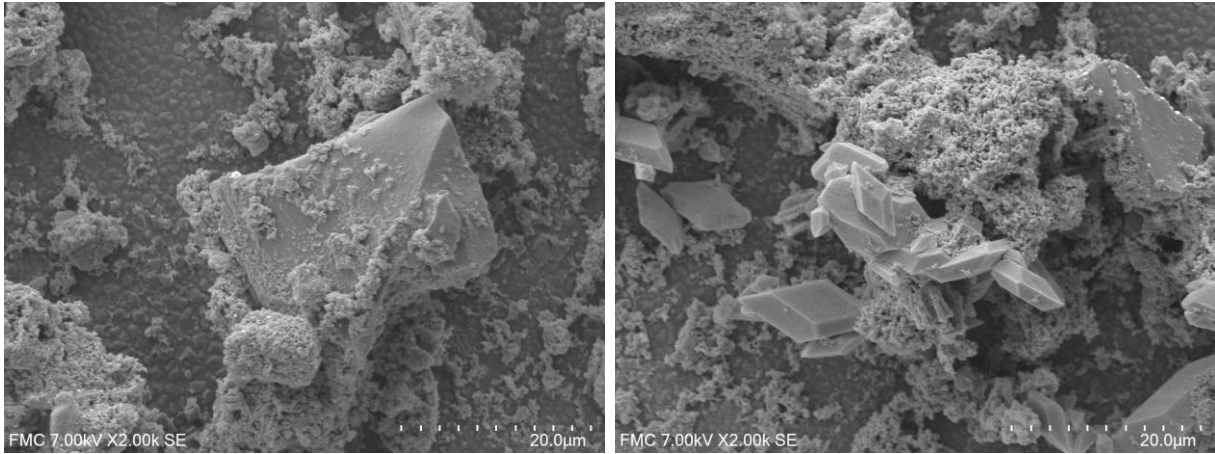


Figura 18. Imágenes de SEM de la muestra dopada

Estas estructuras están recubriendo los cristales que se pudieron observar en las imágenes anteriores (Figura 19). Estos recubrimientos pueden ser debidos a reacciones secundarias con el sulfato de níquel (II) y pueden ser los que causen una mayor fuente de ruido en el difractograma de esta muestra (Figura 15Figura 19. Muestra dopada aumentadas.).



*Figura 19. Muestra dopada aumentadas.*



## 6. CONCLUSIONES

Partiendo de los objetivos planteados al inicio de este trabajo se puede concluir que:

- Las modificaciones realizadas al receta de del sol-gel por la ruta de los alcóxidos son beneficiosas y gracias a ellas se obtiene TiO<sub>2</sub> en forma anatasa
- El tratamiento de la solución piraña es el más adecuado los portas de vidrio y aumentar así la adherencia del sol-gel a estos.
- El dopaje con sulfato de níquel es posible y no interrumpe la formación de anatasa aunque es necesario seguir estudiando los efectos que este tiene en el sol-gel.
- El fotorreactor se diseñó en base a los parámetros de operación con los portaobjetos y garantizar una buena funcionalidad.

Una posible continuación de este trabajo es el estudio de la fotodegradación de algún contaminante y así poder ajustar los valores del dopaje a un estudio en concreto.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, S. *et al.* (2011) 'Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 92(3), pp. 311–330. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.08.028.
- Boutlala, A. *et al.* (2016) 'Deposition of Co-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films by sol-gel method', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 108, p. 012048. doi: 10.1088/1757-899X/108/1/012048.
- Chong, M. N. *et al.* (2010) 'Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review', *Water Research*. Elsevier Ltd, 44(10), pp. 2997–3027. doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- Collins, R., Kristensen, P. and Thyssen, N. (2009) *Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought. EEA Report 2/2009.*, Eea. doi: 10.2800/16803.
- EEA (2012) *Water resources in Europe in the context of vulnerability: EEA 2012 state of water assessment, EEA Report.* doi: 10.2800/65298.
- Farré, M. la *et al.* (2008) 'Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment', *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), pp. 991–1007. doi: 10.1016/j.trac.2008.09.010.
- Glaze, W. H. (1987) 'Drinking-water treatment with ozone', *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 21(3), pp. 224–230. doi: 10.1021/es00157a001.
- Gokdemir, F. P. *et al.* (2013) 'Formation Of TiO<sub>2</sub> Thin Films By A Modified Sol-gel Route And Characterization Of Structural, Optical And Electrochromic Properties', *Advanced Materials Letters*, 5(7), pp. 367–371. doi: 10.5185/amlett.2014.amwc.1007.
- Hosseini, A. *et al.* (2014) 'Fabrication and characterization of spin-coated TiO<sub>2</sub> films', *Energy Procedia*, 60(C), pp. 191–198. doi: 10.1016/j.egypro.2014.12.332.
- Janet, M. *et al.* (2012) 'Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos', *Producción + Limpia*, 7(2), pp. 52–73.
- Luo, Y. *et al.* (2014) 'A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 473–474, pp. 619–641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- El Madani, M. *et al.* (2015) 'Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO<sub>2</sub>: Efficiency comparison', *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier, 8(2), pp. 181–185. doi: 10.1016/J.ARABJC.2011.03.013.
- Malato, S. *et al.* (2016) 'Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria', *Materials Science in Semiconductor Processing*. Elsevier, 42, pp. 15–23. doi: 10.1016/j.mssp.2015.07.017.
- Mani, J. *et al.* (2012) 'Macro-meso-porous TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnO-TiO<sub>2</sub>-composite thick films. Properties and application to photocatalysis', *Catalysis Science and Technology*, 2(2), pp. 379–385. doi: 10.1039/c1cy00302j.

*Map: Water resources in Europe — European Environment Agency* (2016). Available at: <https://www.eea.europa.eu/publications/92-9167-025-1/page004.html> (Accessed: 30 August 2018).

Marín Galvín, R. (2017) ‘Contaminación emergente’, pp. 66–77.

Petrie, B., Barden, R. and Kasprzyk-Hordern, B. (2014) ‘A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring’, *Water Research*. Elsevier Ltd, 72(0), pp. 3–27. doi: 10.1016/j.watres.2014.08.053.

Sakka, S. and Kamiya, K. (1982) ‘The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films’, *Journal of Non-Crystalline Solids*. North-Holland, 48(1), pp. 31–46. doi: 10.1016/0022-3093(82)90244-7.

Sui, Q. *et al.* (2010) ‘Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China’, *Water Research*. Elsevier Ltd, 44(2), pp. 417–426. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.010.

Tahir, M. B. *et al.* (2017) ‘Review of morphological, optical and structural characteristics of TiO<sub>2</sub> thin film prepared by sol gel spin-coating technique’, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 55(10), pp. 716–721. Available at: <http://stacks.iop.org/1757-899X/108/i=1/a=012048?key=crossref.e4d5096d2e63a02267d0b758f90a008f>.

Yaparathne, S., Tripp, C. P. and Amirbahman, A. (2018) ‘Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalysts’, *Journal of Hazardous Materials*, 346, pp. 208–217. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.029.





# ANEXO

## ANEXO I. PRUEBAS DEL SOL-GEL

Tabla A1.1. Tabla de las pruebas del sol-gel

PRUEBA	RECETA (mL)				
	TTIP	ISOPROPOANOL	AC. ACÉTICO	METANOL	AGUA
1	2	0.7	2.2	5	1.4
		10'	15'	1h	24 h (reposo)
2	2	0.7	2.2	-	-
	10'	15'		-	-
3	2	0.7	2.2	-	-
			15'	-	-
4	TIP	AC. ACÉTICO	ISOPROPOANOL	-	-
	2	2	2	-	-
			15'	-	-
5	1	0.4	1.5	-	-
		10'			
6	1	0.4	1.5		
	al mismo tiempo				
7	1	2	1	1	1 gota
		10'	10'		
X	1	3	3.2	4	0.6
		10'	10'	1h	
8	1	0.35	1.1	2.6	1
		10'	10'	5.5h	3h
9	1	0.35	1.1	2.6	0.7
		10'	10'	1h	10'
10	1	0.35	1.1	2.6	0.7
		10'	10'	1h	6h (reposo)
11	1	0.35	1.1	2 gotas (H <sub>2</sub> O)	3 (metanol)
		10'	10'	0'	1 h
12	1	0.35	1.1	0.35 (H <sub>2</sub> O)	3 (metanol)
		10'	10'	0'	1h
13	2	0.7	2.2	5.2	
		10'	15'	1h	
14	metanol	ac acético	tip		
	8	0.8	1		
	15'	15'	72h		
15	1	0.35	1.1	2.6	

Síntesis y fijación de películas de TiO<sub>2</sub>

16	1	10' 0.35	15' 1.1	1h 2.6	
		10'	15'	1h	
17	2	0.7	2.2	5.2	2.8
		10'	15'	1h	5'
18	2	0.7	2.2	5.2	2.8
		10'	15'	1h (24h reposo)	15'
19	4	1.4	4.4	10.4	5.6
	10'	15'	1h	5'	REPOSO